Münster 1936 No 40 Phil DiSS

Pharmazeutische Chemie

Eine neue Methode der Entbromierung gebromter Fettsäuren

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster.

Vorgelegt von
Hans Eduard Mestern
aus Berlin.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 1936

Dekan: Herr Prof. Dr. Trier

Referent: Herr Prof. Dr. Kaufmann.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

INHALTSÜBERSICHT.

A. Theoretischer Teil:

Einleitung 5
Isolierung und Reindarstellung ungesättigter Fettsäuren 5
Bromierungen zu analytischen Zwecken 5
1. Jodzahl 5
2. Hexabromidzahl 6
Struktur der Linolensäure und Literaturübersicht 6
Lumbangöl 15
Erhöhung der Ausbeute bei der Hexabromidfällung durch gleichzeitige Elaidinierung 17
Prüfung einiger anderer Fette auf geringe Mengen Linolensäure:
1. Palmfett 18
2. Teesaatöl 18
Bisherige Entbromierungsverfahren 19
Eine neue Entbromierungsmethode 20
Versuche zur Bromwasserstoffabspaltung und Schaffung neuer Doppelbindungen 22

Anhang:

Dien-Synthesen auf dem Fettgebiet 24

B. Experimenteller Teil:

Versuche über Linolensäure:
1. Untersuchung des Fettes von Candle-Nüssen 26
2. Hexabromidfällungen 34
3. Untersuchung von Palmfett 38
4. Untersuchung von Teesaatöl 39

Entbromierungen:
1. Versuchsanordnung 40
2. Darstellung von:
a) Oelsäure 41
b) Elaidinsäure 41
c) Linolsäure 42
d) Linolensäure 43
e) Eläostearinsäure 43
f) Arachidonsäure 44
g) Clupanodonsäure 46
h) Tiglinsäure 46
Versuche zur Bromwasserstoffabspaltung 48
Dien-Synthesen auf dem Fettgebiet 52

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547203_0042

Die Halogenierung und Enthalogenierung von Verbindungen spielt in der organischen Chemie eine sehr große Rolle. Die Würtz'sche Synthese z. B. bedient sich beim Aufbau der Paraffine der Halogensubstitutionsprodukte, um durch Entziehung des Halogens zu einem höheren Paraffin zu gelangen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} J \\ + \\ J \end{matrix} \begin{matrix} Na \\ \\ Na \end{matrix} = C_2H_6 + 2NaJ$$

Entsprechend können auch aromatische Verbindungen nach der Fittig'schen Synthese behandelt werden, indem man Natrium auf einen im Kern halogenierten Kohlenwasserstoff einwirken läßt, beispielsweise:

$$C_6H_5 \begin{matrix} Br \\ + Na \end{matrix} \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} \begin{matrix} J \\ Na \end{matrix} H_5C_2 = C_6H_5 \cdot C_2H_5 + NaBr + NaJ$$

Auch in der Fettchemie sind Halogenierungen, meist unter Verwendung von Brom, und Enthalogenierungen von großer Bedeutung. So lassen sich die ungesättigten Fettsäuren der Oelsäurereihe durch Erhitzen der entsprechenden Halogenfettsäuren mit Alkali darstellen:

$$R.CH.Br.CH_2.COOH + KOH \rightarrow R.CH = CH.\ COOH + KCl + H_2O$$

Ebenso wichtig ist die Abscheidung ungesättigter Fettsäuren aus Gemischen durch Addition von Brom an die Doppelbindungen. Durch geeignete Entbromierungsreaktionen werden dann aus den isolierten Bromiden die freien ungesättigten Säuren wiedergewonnen. So sind Linolsäure, Linolensäure, Arachidonsäure und Clupanodonsäure bisher nur auf dem Umwege über ihre Tetra-, Hexa- und Dekabromide dargestellt worden. Die experimentelle Durchführung gestaltet sich so, daß nach dem Verseifen der Fette unter Luftabschluß das Gemisch der Fettsäuren in Petroläther gelöst und auf —5° bis —20° abgekühlt wird, um dann unter Rühren tropfenweise mit elementarem oder gelöstem Brom versetzt zu werden. Die bromierten Fettsäuren kristallisieren aus dieser Lösung und werden abgesaugt und gereinigt. Ueber die Entbromierungsmethoden soll später noch berichtet werden.

Auch analytisch sind Halogenanlagerungsprodukte bedeutsam. Auf ihrer Bildung beruhen die zahlreichen Jodzahlmethoden. Ursprünglich unter Verwendung von Chlorjod (Hübl, Wijs) oder Bromjod (Hanus) durchgeführt, gewinnen in jüngster Zeit rein bromometrische Verfahren

an Boden. Als deutsche Einheitsmethode ist die Jodzahlbestimmung von H. P. Kaufmann anerkannt. Sie verwendet zur Vermeidung von Substitution eine Lösung von Brom in Methylalkohol.[1])

Ueber die Bedeutung der Jodzahl besteht kein Zweifel. Sie ist eine höchst wichtige Konstante, aus der man die verschiedensten Schlüsse ziehen kann. Es läßt sich aus ihr ersehen, ob Fette trocknend, halbtrocknend oder nichttrocknend sind, Fettsäuren können identifiziert und der Grad ihrer Reinheit festgestellt werden. In Gemeinschaft mit der später zu besprechenden Rhodanzahl kommt ihr für die prozentuale Zusammensetzung von Fettsäuregemischen besondere Bedeutung zu.

Eine weitere Konstante, die sich die Bromanlagerung zunutze macht, ist die Hexabromidzahl. Sie gibt die aus 100 g Fett nach einem empirischen Verfahren auf gravimetrischem Wege gefällte Menge „α-Linolensäurehexabromid" an.

Mit der präparativen Bromierung und Entbromung der Fettsäuren ist die Frage der Isomerie-Verhältnisse auf das engste verknüpft. Man muß die „künstlichen", durch Bromierung und Entbromierung gewonnenen Säuren von den „nativen" oder natürlichen Fettsäuren unterscheiden, die keinerlei chemischen Umwandlungen unterzogen wurden. Leider sind derartige native Fettsäuren in reiner Form nur selten erfaßbar. Je labiler aber ungesättigte Fettsäuren infolge von Isomerisierungen sind, desto wichtiger ist ihre Isolierung in natürlicher Form.

Besonders lebhaft ist diese Frage bei der Linolensäure diskutiert worden. Zwar berichtet Erdmann[2]), er habe durch Kristallisation der Zinksalze eines Fettsäuregemisches eine native Linolensäure dargestellt, deren Hexabromidzahl der theoretischen sehr nahe komme. Kaufmann und Keller[3]) jedoch, die auf alle erdenklichen Methoden eine natürliche Linolensäure zu erfassen suchten, konnten die Angaben von Erdmann ebensowenig bestätigen wie Coffey und Agde[4]). Bei der wiederholten Destillation der Methylester der Leinölfettsäuren erhielten Kaufmann und Keller eine Fraktion vom Siedepunkte 181—182°/1 mm, die wohl an Linolensäure

[1]) Ausführliche Schilderung und Literaturangabe in H. P. Kaufmann, „Studien auf dem Fettgebiet", Verlag Chemie 1935, S. 23.
[2]) Ztschr. physiol. Chemie, **74**, 179 (1911).
[3]) Ztschr. ang. Chemie, **42**, 74 (1929).
[4]) Journ. prakt. Chemie (2) 112, 37 (1926).

stark angereichert war, aber noch 1,8% Stearinsäure und auch noch Linolsäure enthielt.

Es wird von einigen Forschern angenommen, daß die nativen Fettsäuren einheitlich seien, also kein Gemisch von Isomeren darstellen, während andere dies bestreiten. Besonders hat man sich in dieser Hinsicht mit dem Leinöl beschäftigt, als dessen trocknendes Prinzip in erster Linie die Linolensäure anzusehen ist. In den achtziger Jahren des vorigen Jahrhunderts war man noch der irrigen Auffassung, daß hier eine einheitliche Säure, die „Leinölsäure", vorläge. Dieser Name findet sich heute noch in Beilstein's Handbuch[5]) als Synonym für Linolsäure, ist aber abzulehnen. Hazura[6]) bewies durch seine bekannte Oxydationsmethode, daß im Leinöl außer gesättigten Säuren ungesättigte der C_{18}-Reihe vorhanden sind, nämlich Oelsäure, Linolsäure und Linolensäure. Er schloß auch bereits auf das Vorliegen zweier isomerer Linolensäuren, da er bei der Oxydation zwar eine Dioxystearinsäure, eine Tetraoxystearinsäure, aber zwei Hexaoxystearinsäuren erhielt, nämlich die Linusinsäure vom Schmp. 203° und die Isolinusinsäure vom Schmp. 173°. Ebenso erhielt er zwei Bromierungsprodukte, ein festes Hexabromid mit dem Schmp. 180° und ein flüssiges Bromadditionsprodukt.

Aeußerst aufschlußreich waren die Arbeiten von Erdmann, Bedford und Raspe[7]), die die Strukturverhältnisse der Linolensäure durch die Ozonidspaltung klärten. Sie stellten fest, daß es sich um eine △-9, 10-, 12, 13-, 15, 16-Octadecatriencarbonsäure -(1) handelt:

$$CH_3.CH_2.CH = CH.CH_2 . CH = CH . CH_2 . CH = CH . (CH_2)_7 . COOH.$$

Auch die hier benutzte Linolensäure war eine künstliche, die mit Zink und alkoholischer Salzsäure aus dem Hexabromid hergestellt worden war. Sie ergab bei einer Neubromierung verhältnismäßig wenig festes Hexabromid, gleichgültig ob sie im Lichte oder im Dunkel erfolgte. In Lösung blieb ein flüssiges Bromprodukt, dessen Bromgehalt annähernd auf die Formel eines Tetrabromids zutraf: $C_{18}H_{30}O_2Br_4$ (ber. 53,58% Brom, gef. 54,88%). Dieses Tetrabromid ließ sich mit Zink und Alkohol nicht voll-

5) Beilsteins Handbuch d. organ. Ch. Bd. 2, S. 496 (1920).
6) Monatshefte Chemie, 7, 216, 637 (1886), 8, 147, 260 (1887), 9, 180 (1888).
7) B. 42, 1324, 1334 (1909).

ständig entbromen, sondern erst nach Zusatz von Essigsäure. Die reduzierte Säure lieferte bei einer Neubromierung kein festes Bromid mehr. Aus ihren Beobachtungen schlossen Erdmann und seine Mitarbeiter, daß die durch Reduktion gewonnene, künstliche Linolensäure ein Gemisch von zwei Isomeren darstelle, nämlich der im Leinöl enthaltenen „α-Linolensäure", die das feste Hexabromid vom Schmp. 179° liefert, und einer „β-Linolensäure", die ein flüssiges Tetrabromid bildet. Sie hielten diesen Schluß auch auf Grund der Darstellung der Ozonidperoxyde für gerechtfertigt. Auch hier seien zwei verschiedene Produkte entstanden, deren eines in Wasser völlig löslich sei und der α-Linolensäure entspreche, während das andere gegen Wasser beständiger sei. Beide ergäben aber dieselben Spaltungsprodukte.

Dieser Anschauung trat Rollet[8]) entgegen. Er stellte fest, daß bei der Bromierung sechs Atome Brom addiert werden, zwei davon allerdings nur langsam, und erhielt etwa 20% festes und 80% flüssiges Bromadditionsprodukt, die beide mit nascierendem Wasserstoff Linolensäure regenerierten. Bei der Oxydation mit Permanganat erhielt er Linusin- und Isolinusinsäure. Trotzdem behauptete aber der Verfasser, daß zur Annahme einer Iso- oder β-Linolensäure kein ausreichender Grund vorläge, da ein alleiniges Auftreten von Linusinsäure ohne Isolinusinsäure ihm nicht bekannt sei. Gleichfalls sei die Bildung zweier Perozonide kein hinreichender Grund zu dieser Annahme, es müßten im Gegenteil, wenn wirklich zwei Isomere hier gebildet seien, dann viel mehr Perozonide vorliegen, da eine Vielzahl isomerer Linolensäuren denkbar sei. Jede gegebene Linolensäure könnte bei der Bromierung vier verschiedene Bromadditionsprodukte ergeben, von denen jedes wieder in zwei optisch aktive Komponenten spaltbar sei.

Erdmann und Bedford[9]) betonen demgegenüber, daß ihre tatsächlichen Ergebnisse mit denen Rollets recht gut übereinstimmen. Sie korrigierten bei ihm einige „Rechenfehler" und suchten Abweichungen durch Verwendung verschiedener Leinöle zu erklären. Sie hätten stets frisch gepreßtes, selbst verseiftes Leinöl benutzt, während Rollet seine Versuche an einer älteren Handelsware vorgenommen hätte. Die Tatsache, daß Rollet noch einmal festes Hexabromid aus der durch Reduktion des flüssigen Bromadditionsproduktes gewonnenen Linolensäure erhal-

[8]) Ztschr. f. physiol. Chem. 62, 422 (1909).
[9]) Ztschr. f. physiol. Chem. 69, 76 (1910).

ten habe, erklärten sie dadurch, daß das feste Hexabromid in dem flüssigen Bromid teilweise löslich sei, und daß daher noch einmal α-Linolensäure bei der Reduktion entstehe. Auch sie hätten in einem Falle noch etwas festes Hexabromid gewonnen (3,2%), jedoch sei die Ausbeute des bei der ersten Bromierung erhaltenen festen Hexabromids entsprechend geringer gewesen. Erdmann blieb bei seiner Behauptung, keine Spur festes Hexabromid mehr bei der Neubromierung des reduzierten flüssigen Tetrabromids erhalten zu haben. Er kam zu der Auffassung, daß bei der Reduktion des festen Hexabromids zwei stereoisomere Linolensäuren entständen, ungefähr 25% α- und 75% β-Linolensäure. Im Leinöl sei im wesentlichen, wenn nicht ausschließlich, eine bestimmte Linolensäure enthalten, die ein festes Hexabromid ergäbe, und die Erdmann α-Linolensäure nannte. Er folgerte ferner daraus, daß diese beim Bromieren eine außerordentlich viel größere, wahrscheinlich theoretische Ausbeute an Hexabromid liefere als das durch Reduktion des festen Hexabromids erhaltene Gemisch isomerer Linolensäuren.

In seiner Entgegnung behauptete Rollet[10]), Erdmann hätte noch mehr als 3,2% festes Hexabromid aus dem reduzierten flüssigen Tetrabromid erhalten können, wenn er die Säure vor der Rebromierung destilliert hätte, was er — Rollet — niemals verabsäumt hätte. Aber selbst wenn 3,2% das Maximum bedeuteten, sei die Linolensäure, die sich bekanntlich leicht verändere, eben „alteriert". Er müßte bei seiner Ansicht bestehen, daß es sich um eine einheitliche Linolensäure handele.

In einem Schlußaufsatz stellte Erdmann[11]) fest, er habe im Leinöl nur α-Linolensäure nachgewiesen. Bei der Reduktion der Hexabromstearinsäure dagegen hätte er — wie oben erwähnt — zwei stereoisomere Linolensäuren erhalten. Den Beweis erblicke er in folgendem: Es sei ihm gelungen, über die Zinksalze eine native Linolensäure darzustellen (s. S. 6). Deren Perozonid hätte sich in heißem Wasser völlig zersetzt, verhielte sich also genau so wie das Perozonid der α-Linolensäure.

Beide Forscher gingen also von der Voraussetzung aus, daß im Leinöl eine einheitliche Linolensäure enthalten sei. Während Erdmann aber glaubte, daß die Entbromierung des Hexabromids zur Bildung zweier stereoisomerer Linolensäuren führe, behauptete Rollet, daß bei der

10) Ztschr. f. physiol. Chem. **70**, 404 (1910).
11) Ztschr. f. physiol. Chem. **74**, 179 (1911).

Bromierung vier Stereoisomere aufträten, deren jede wieder aus zwei optisch aktiven Komponenten bestünde. Für die quantitative Analyse von besonderer Wichtigkeit ist die Behauptung Erdmanns, daß bei der Bromierung natürlicher Linolensäure diese restlos als feste Hexabromstearinsäure zu fassen sei. Trifft dies zu, so wäre mit der quantitativen Abscheidung der letzteren im Sinne der Hexabromidzahl auch die Menge der ursprünglich vorhandenen Linolensäure ermittelt. Tatsächlich schließen in der Folgezeit viele Forscher, zum Teil auch heute noch, aus der Hexabromidzahl auf Linolensäure schlechtweg.

Diese Auffassung kann jedoch heute nicht mehr aufrechterhalten werden. Schon bei der Bromierung treten isomere Bromide auf, und nur ein Teil der Linolensäure tritt als festes Hexabromid zutage. Es ist das Verdienst der Rhodanometrie, diese Tatsache bewiesen zu haben.

Die von H. P. Kaufmann[12]) entdeckte Methode der quantitativen Rhodananlagerung an Doppelbindungen bietet in Verbindung mit der Jodzahl die Möglichkeit, rechnerisch die Zusammensetzung von Fetten oder Gemischen von Fettsäuren zu bestimmen. Das Rhodan verhält sich als Pseudohalogen den echten Halogenen sehr ähnlich, nur ist es weit weniger aktiv als diese. Die Auswertung dieser Tatsache führte zu einer partiellen Anlagerung an Doppelbindungen. Diese hängt mit der Aktivität der Doppelbindungen selbst zusammen, die erfahrungsgemäß bei Fettsäuren oder deren Estern umsomehr abnimmt, je näher letztere der Carboxylgruppe stehen. Ein besonders markantes Beispiel für partielle Addition bietet das Glycerid der Eläostearinsäure,

$CH_3(CH_2)_3 . CH{=}CH.CH{=}CH.CH{=}CH. (CH_2)_7.COOH,$

bei dem sich willkürlich eine, zwei oder alle drei Doppelbindungen absättigen lassen: Unter dem Einfluß ultravioletten Lichts lagern alle drei Brom an, wenn es in Tetrachlorkohlenstoff gelöst zugesetzt wird, bei gewöhnlichem Licht unter sonst gleichen Bedingungen werden zwei Doppelbindungen abgesättigt, während eine durch die Gegenwart von Jod geschwächte Lösung von Brom in Methylalkohol bei geeigneter Versuchsanordnung („partielle Jodzahl") nur eine Doppelbindung anzeigt.

---

12) Die Zusammenfassung der gesamten Rhodanometrie der Fette findet sich in dem Buch von H. P. Kaufmann „Studien auf dem Fettgebiet", l.c.

Weit günstiger liegen aber die Verhältnisse bei dem freien Rhodan, das sich ausgesprochen partiell oder selektiv anlagert. Darin liegt die Bedeutung der Rhodanzahl-Bestimmung, die in der Fettanalyse heute unentbehrlich geworden ist. Es erübrigt sich, auf die Methodik dieser Analysenmethode näher einzugehen.

Rhodan lagert sich an zwei Doppelbindungen der Linolensäure, an eine Doppelbindung der Linolsäure und an die eine der Oelsäure an; das bedeutet also, daß die Rhodanzahl der Linolensäure zwei Dritteln der Jodzahl entspricht, während die der Linolsäure die Hälfte der Jodzahl beträgt; bei der Oelsäure ist die Rhodanzahl gleich der Jodzahl. Aehnlich verhalten sich viele andere Fettsäuren, die oben angeführte Eläostearinsäure addiert ein Mol Rhodan, während eigentümlicherweise die Stearolsäure,

$$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot C{\equiv}C \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH,$$

die allerdings auch nur ein Mol Brom anlagert, unter den Bedingungen der Rhodanzahl-Bestimmung keine Addition zeigt.

Aus diesen Unterschieden zwischen Rhodan- und Jodzahl haben Kaufmann und Mitarbeiter eine Möglichkeit geschaffen, den Gehalt an Fettsäuren zu berechnen. Wenn linolensäurehaltige Fette vorliegen, müssen allerdings die Anteile der gesättigten Fettsäuren präparativ bestimmt werden. Die Anwesenheit von Linolensäure ist in einem Gemisch freier Säuren bereits bewiesen, wenn die Rhodanzahl 90 übersteigt, da, wie oben bemerkt, die Rhodanzahl der Linolsäure gleich der halben Jodzahl ist, also ungefähr 90 beträgt.

Im Zusammenhang mit der Streitfrage, ob durch die Hexabromidzahl die gesamte Linolensäure erfaßt wird oder nicht, kommt der rhodanometrischen Analyse linolensäurehaltiger Fette besondere Bedeutung zu. Zunächst soll eine kurze Uebersicht über frühere Analysen des Leinöls gegeben werden.

Eibner und Schmidinger[13]) gaben bei der Untersuchung eines holländischen Leinöls 20,1% α-Linolensäure und 2,7% Isolinolensäure an. Diesen letzteren Wert bezeichnen sie selbst als nicht ganz zuverlässig, da er „durch ein Verfahren erhalten sei, der einen Umrechnungsfaktor nötig macht, der zur Zeit noch nicht feststeht." Sie bromierten nach Abtrennung der gesättigten Säuren und erhielten so die festen Bromide der α-Linolen- und der α-

[13]) Chem. Umsch. Fette, Oele, Wachse, Harze **30**, 293 (1923).

Linolsäure. Das Filtrat wurde reduziert und neu bromiert. Hierbei fiel wieder festes Hexabromid an neben flüssigen Bromiden. Daraus schlossen die Verfasser auf eine isomere Linolensäure, die zunächst ein flüssiges Hexabromid ergibt und bei der Entbromierung sich sterisch umlagert. Hieraus geht jedoch nicht hervor, ob sich die Gesamtmenge umgelagert hat. Wie später gezeigt werden soll, ist dies durchaus nicht der Fall. Zu höheren Werten kommt bereits S. Coffey[14]), der Sauerstoff auf Leinöl oder dessen freie Fettsäuren einwirken läßt. Die Werte des Sauerstoffverbrauchs waren konstant. Als Oxydationsprodukte fallen neben Wasser und Kohlendioxyd flüchtige Säuren, hauptsächlich Essigsäure, an. Durch Auffangen in titriertem Barytwasser, gravimetrische Bestimmung des gebildeten Bariumcarbonats und titrimetrische Bestimmung der Säuren wurden die flüchtigen Bestandteile ermittelt. Zur Gewinnung der Linolensäure greift Coffey auf die Erdmann'sche Methode (l.c.) der Fraktionierung der Zinksalze zurück, dessen Resultate er jedoch nicht bestätigen kann. Darum muß auch er die künstliche Linolensäure in Anwendung bringen, die er aus einem Hexabromid reduzierte, das er durch oftmaliges Umkristallisieren auf den bisher nie erreichten Schmelzpunkt von 185° gebracht hatte. Den Gehalt an α-Linolensäure dieses Isomerengemisches stellte er anhand der Hexabromidzahl fest. Bei der Untersuchung stellte sich heraus, daß das Kohlendioxyd, das bei der Oxydation der flüssigen Leinölfettsäuren entsteht, allein von der α-Linolensäure stammt, indem ein Mol Linolensäure ein Mol CO_2 bildet. Da sich weiterhin zeigte, daß Oelsäure keinen Sauerstoff verbrauchte, lag es auf der Hand, daß der Gesamtverbrauch von der Linolensäure und der Linolsäure bestritten wird. Durch Feststellung des Sauerstoffverbrauchs der Linolsäure, Berechnung der Sauerstoffmenge für Linolensäure aus dem gebildeten Kohlendioxyd sowie Bestimmung des Anteils Oelsäure aus der Jodzahl kam Coffey zu dem Resultat, daß das von ihm untersuchte Leinöl 34,1% Linolensäure enthalte.

Aus diesem Wert geht hervor, daß die Hexabromidzahl lediglich die α-Linolensäure erfaßt, während die Isolinolensäure dabei unberücksichtigt bleibt. Auch wenn man, wie Eibner und Schmidingper (l.c.) es einmal taten, die Mutterlauge der Hexabromidzahl immer wieder bromiert, nachdem man sie reduziert hat, lagert sich, wie später gezeigt wird, nicht die gesamte Isolinolensäure um,

[14]) Journ. chem. Soc. London **119**, 1152, 1306, 1408 (1921).

so daß die nach der Berechnung aus der Rhodanzahl theoretische Hexabromidzahl nicht erreicht werden kann.

Es soll auch an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, daß Leinöle verschiedener Provenienzen äußerst unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Das Klima ist hierbei von ausschlaggebender Bedeutung. Es ist beobachtet worden, daß die Jodzahl eines Oeles aus mittleren Breiten bei Verpflanzung nach Süden um mehr als 20 Einheiten sank, nach Zurückverpflanzung aber wieder zur alten Höhe anstieg.

Holde [15]) beziffert den Linolensäuregehalt von Leinölen bis zu 45%. Diese Höchstwerte konnten jedenfalls mit Hilfe der Hexabromidzahl nie erreicht werden.

Kaufmann und Keller haben die erste rhodanometrische Analyse des Leinöls durchgeführt. Das Verhalten des Rhodans gegenüber Linolensäure wurde aus der Analyse eines Fettsäuregemisches erkannt, das im wesentlichen aus Linolsäure und Linolensäure bestand. Die Heranziehung von Linolensäure, aus Hexabromid gewonnen, wurde bewußt abgelehnt. Sie ist isomerisiert und verhält sich anders als die native Säure. Der Verlauf der Rhodananlagerung ist trotzdem untersucht worden. Die künstliche Linolensäure zeigte Rhodanzahlen, die um etwa 10% hinter dem für die 2/3-Addition berechneten Wert zurückbleiben.

Diese Beobachtung gab Anlaß zu einer Diskussion zwischen Kaufmann und Keller [16]) einerseits und van der Veen [17]) und van Loon [18]) andererseits. Die von diesen Forschern gestellten Einwände vermögen jedoch nicht zu überzeugen, da sie sich einmal auf Zweifel an der Reinheit der von Kaufmann und Keller benutzten Reaktionsprodukte beziehen, was diese zu widerlegen imstande sind, zum anderen entfernen sie sich von den von Kaufmann und Keller festgesetzten Versuchsbedingungen. Wenn beispielsweise van Loon den Rhodanzahlwert eines La Plata-Leinöls nach viertägiger statt nach 24 stündiger Einwirkungsdauer bestimmt, so treten Fehler ein, weil eine beträchtliche Abnahme des Titers auch beim Blindversuch eintreten kann. Andererseits ist es aber auch möglich, daß die Abnahme des Titers des Haupt-

15) Holde, Kohlenwasserstofföle u. Fette, J. Springer, Berlin, 1933.
16) Chem. Umschau, Fette, Oele, Wachse, Harze, 38, 203 (1931).
17) Chem. Umschau, Fette, Oele, Wachse, Harze, 38, 277 (1931).
18) ebenda 38, 279 (1931).

versuchs von derjenigen der Blindprobe erheblich divergiert, weil bei der Hauptprobe das Rhodan aus der frischen Lösung sich an das Fett anlagert und nur der letzte Rest — die Anlagerung verläuft ja nach einer mathematischen Progression — der zur Absättigung benötigten Menge einer Rhodanlösung entstammt, deren Titer dem des Blindversuchs entspricht. Darüber hinaus liegt die Gefahr vor, daß das Rhodan infolge der Anwesenheit der zu bestimmenden Stoffe und ihrer Reaktionsprodukte polymerisiert, während dies in der Blindprobe nicht eintritt. Nicht zu vergessen ist schließlich die Möglichkeit der Abspaltung von Rhodanwasserstoffsäure aus den Reaktionsprodukten. Es ist also dringend nötig, die Einwirkungsdauer nicht länger als unbedingt notwendig zu wählen.

Die Analysen von Kaufmann und Keller geben für die Menge der Linolensäure im Leinöl Werte, die etwa 35—45% der Gesamtsäuren ausmachen. So hoch ist man mit der Hexabromidzahl nie gekommen. Somit erbringt diese nur einen Teilwert. Ob dieser darauf zurückzuführen ist, daß eine native Linolensäure bei der Bromierung zum Teil festes Hexabromid, zum Teil flüssige Bromierungsprodukte liefert, oder ob neben der Linolensäure eine „Isolinolensäure" vorhanden ist, die sich bei der Bromierung anders verhält, kann noch nicht mit Sicherheit entschieden werden. Bis zur weiteren Klärung besteht aber kein Anlaß, mehrere Linolensäuren im Leinöl anzunehmen.

Eine gute Bestätigung der rhodanometrisch ermittelten Werte bietet eine von H. N. Griffith und T. P. Hilditch[19]) jüngst ausgearbeitete Methode, bei der die Oel-Elaidinsäureumlagerung als Mittel zur Analyse von Gemischen aus Oel-, Linol- und Linolensäure herangezogen wird. Die Verfasser betonen selbst, daß ihr Verfahren schwieriger und langwieriger sei als das rhodanometrische, daß es aber gute Dienste leiste als unabhängige Methode, durch die die anhand der Rhodanzahl gefundenen Werte gestützt werden könnten. Hierbei wird die Oelsäure bis zum Eintreten des Gleichgewichts (66,6%) in bekannter Weise elaidiniert, und die Elaidinsäure als Bleisalz abgetrennt, das in Alkohol unlöslich ist. Auf diese Weise werden angenäherte Grenzwerte für die Menge Oelsäure und somit auch für Linol- und Linolensäure im ursprünglichen Fettgemisch ermittelt. Die Werte für Linolensäure stimmten mit den rhodanometrischen überein, während

[19]) Journ. Soc. chem. Ind., **53**, 75 (1934) C. 1934, II 2311.

die auf Grund der Hexabromidzahl bestimmten in keinem Falle mehr als die Hälfte betrugen.

Es muß somit die 2/3-Addition als bewiesen gelten, auch wenn sie an reiner Linolensäure noch nicht erhärtet ist. Die im natürlichen Leinöl enthaltene Linolensäure — ob sie in einer oder in mehreren isomeren Formen vorliegt, steht dahin — unterscheidet sich wesentlich von der aus Hexabromstearinsäure gewonnenen.

In diesem Zusammenhang wäre eine Beobachtung von Smith und West[20]) von Interesse, wonach sich im Lumbangöl eine Linolensäure befindet, die bei Bromierung nur festes Hexabromid bildet. Diese Behauptung konnte aber, wie weiter unten gezeigt wird, nicht bestätigt werden.

Versuche zur Hexabromidzahlbestimmung.

Nachdem der Beweis dafür erbracht ist, daß die konventionelle Hexabromidbestimmung nur einen Teil der Linolensäure erfaßt, lag die Frage nahe, ob es nicht gelingt, durch Abänderung der Versuchsbedingungen die Menge des Hexabromids derart zu steigern, daß sie an die Werte der Rhodanometrie heranreicht.

Hier scheint zunächst eine Prüfung des Lumbangöls auf Grund der Behauptungen von Smith und West am Platze.

Lumbangöl[21]), auch Kekuna-, Ketun-, Kemiri-, Bancoul- oder Bacolyöl genannt, ist das Fett der Candlenuß, die auch Licht- oder Kerzennuß heißt. Diese stammt von Aleurites moluccana bezw. Aleurites trisperma aus der Familie der Euphorbiacaeen. Sie ist über alle tropischen Gegenden verbreitet und kommt besonders häufig auf den Südseeinseln, den Philippinen, Madagaskar, Kamerun, Westindien, Florida, Brasilien usw. vor. Nach Grün (l.c.) ist das Oel der Moluccana gut haltbar, das der Trisperma wenig gut. Es existieren also zwei grundsätzlich verschiedene Arten, aber darüber hinaus ist auch die Zusammensetzung der Oele von derselben Stammpflanze sehr verschiedenartig. Es ist anzunehmen, daß genau wie beim Leinöl (s. o.) das Klima einen ausschlaggebenden Einfluß hat. Die von Grün mitgeteilten Ergebnisse scheinen ausschließlich von Nüssen der Philippinen herzurühren. Von den vier von mir untersuchten Arten waren zwei in

[20]) Philippine Journ. of science **32**, 297 (1927).

[21]) Grün, Analyse der Fette und Wachse, Springer, Berlin, 1929, Bd. 2, S. 99.

ihrer Zusammensetzung fast gleich, beide stammten von Java. Dagegen unterschieden sich die beiden anderen, deren Provenienz uns nicht bekannt ist, sehr stark davon. Eine war ein typisches „Festes Fett" und hatte einen Linolensäuregehalt von 0,65%, die beiden ähnlichen enthielten ca. 31%, die vierte Sorte 20% Linolensäure, waren also alle drei trocknende Oele. Die von Grün angegebene Menge Linolensäure beläuft sich auf 6,3—6,57%.

Angesichts dieser Verschiedenheiten ist es vielleicht möglich, daß Smith und West bei ihrer Untersuchung mit Nüssen arbeiteten, deren Oel nur festes Hexabromid ergab. Meine Ergebnisse waren anders. Nach dreimaliger Reduktion der Mutterlaugen der Hexabromidfällung und dreimaliger Wiederbromierung stieg die Ausbeute von 12,2% auf 26,3%, also um mehr als das Doppelte. Somit ist in dem Oel entweder eine Isolinolensäure enthalten oder auch hier wird bei der Bromierung eine native Linolensäure in verschiedene Bromide übergeführt, die nur teilweise ausfallen.

Im Anschluß an die Untersuchung der Candlenüsse wurden Leinöl und Lumbangöl mit der Absicht bromiert, die Ausbeute an festem Hexabromid zu erhöhen. Bekanntlich ist dieses auch in kaltem Aether in gewissem Umfange löslich. Wick[22]) setzt daher auf Grund eingehender Studien einen Aufschlag von 10% für jede Hexabromidbestimmung fest.

Holde gibt als höchsten Gehalt des Leinöls an „α-Linolensäure" ungefähr 23% an. Das entspricht einer Hexabromidzahl von ca. 62,7. Das von mir untersuchte Leinöl zeigte den Maximalwert erst bei wiederholter Bromierung. Nach der ersten Bromierung, die 47,7% festes Hexabromid ergab, wurden die flüssigen Bromide mit Hilfe der später beschriebenen Pyridin-Zinkmethode reduziert und neu bromiert. Dies wurde noch zweimal wiederholt. Die vierte Bromierung ergab kein festes Hexabromid mehr. Die Ausbeute hatte sich dabei auf 65,2 erhöht, entsprechend einem Gehalt an α-Linolensäure von 23,9%. Genau so wurde mit Lumbangöl verfahren, das nach viermaliger Bromierung eine Hexabromidzahl von 26,3 ergab. Das entspricht einem Gehalt von 9,7% „α-Linolensäure". Die erhaltenen festen Bromide wurden mit Pyridin und Zink entbromt und neu bromiert. Es ergab sich für die Linolensäure aus Leinöl eine Hexabromidzahl von nur 45,9, für die aus Lumbangöl eine solche von 63,5. Das bedeutet,

[22]) Inaug.-Diss. München, 1922.

daß α-Linolensäure zu 16,8 bezw. 23,3% vorhanden war, den Rest bilden flüssige Bromadditionsprodukte. Es geht daraus hervor, daß die sterische Umlagerung beim Lumbangöl anders verläuft als beim Leinöl.

Keine Aenderung des Resultats brachte ein mit Leinöl angesetzter Versuch, bei dem nach dem Bromieren der Aether abgedampft und das auf —10° gekühlte Gemisch mit so wenig wie möglich ebenso kaltem Aether aufgenommen wurde. Dagegen war eine Erhöhung der Ausbeute zu verzeichnen, als nach der Bromierung das Gemisch der bromierten Fettsäuren elaidiniert wurde, indem ihm in ätherischer Lösung einige Tropfen einer wässrigen Lösung von Natriumnitrit und Salpetersäure im Verhältnis 1 : 1 zugefügt und das Ganze in einer Porzellanschale zwei Stunden den ultravioletten Strahlen einer Quarzlampe ausgesetzt wurde. Der verdampfte Aether mußte hierbei von Zeit zu Zeit ersetzt werden. Die Hexabromidzahl eines Lumbangöls steigerte sich hierbei von 15,5 auf 19,5. Nach sechsstündiger Bestrahlung war sie auf 23,1 gestiegen. Im Laufe späterer Versuche stellte es sich heraus, daß die ultravioletten Strahlen keinen Einfluß auf diese Steigerung ausübten, sondern daß diese lediglich durch die Elaidinierung hervorgerufen wird. Da indessen einfaches Stehenlassen mit dem die Elaidinierung bewirkenden Gemisch keine Erhöhung der Hexabromidausbeute zur Folge hat, sondern diese erst durch innige Berührung, beispielsweise durch Schütteln, eintritt, ist anzunehmen, daß infolge Verdampfen des Aethers und der wässrigen Lösung unter der Uviollampe diese Berührung zustande gekommen ist. Ein Versuch, bei dem nach Zusatz der Natriumnitrit-Salpetersäure-Lösung sechs Stunden lang geschüttelt wurde, ergab eine Ausbeute von 26,9% α-Linolensäure in diesem Lumbangöl.

Nunmehr wurde auch mit Leinöl so verfahren. Es ergab sich, daß durch die Elaidinierung nicht nur die Ausbeute erhöht wird, sondern daß alles erfaßbare feste Hexabromid auf einmal gefällt wird, so daß bei der Neubromierung der reduzierten flüssigen Bromanlagerungsprodukte kein festes Hexabromid mehr anfällt. Es wurde für Leinöl als günstigstes Ergebnis eine Hexabromidzahl von 73,8 erhalten, die einen Gehalt von 27,1% „α-Linolensäure" entspricht. Dieses ist ein bisher nicht erreichter Prozentsatz.

Aehnlich lagen die Ergebnisse bei reiner Linolensäure. Während eine in der üblichen Weise vorgenommene Bromierung 29% α-Linolensäure ergab, wurden bei gleich-

zeitiger Elaidinierung 32,5% erzielt. Hier waren die Bemühungen, durch Reduktion und Neubromierung der flüssigen Bromide sowie durch erneute Elaidinierung derselben die Ausbeute zu steigern, in beiden Fällen ergebnislos.

Es erhellt daraus, daß man die sterischen Verhältnisse der Linolensäure nicht einfach als eine cis-trans-Isomerie im Sinne der Oelsäure-Elaidinsäure auffassen kann, denn bei diesen stellt sich ein Gleichgewicht von 1 : 2 ein, die verbliebene Oelsäure kann wieder elaidiniert werden, wobei wieder dieses Gleichgewicht eintritt und so fort, bis zu einem maximalen Endwert von 99,99% Elaidinsäure. Wenn die Isomerie der Linolensäure ebenso gestaltet wäre, müßte sich auch hier festes Hexabromid bis zur annähernd theoretischen Ausbeute bilden, die bei einem Linolensäuregehalt des Leinöls von 45% ungefähr 123% betrüge. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Im Anschluß an diese Bestimmungen muß auf eine Arbeit von Cocchinaras[23]) eingegangen werden, die zwar bereits aus dem Jahre 1932 stammt, aber erst jetzt referiert wurde[24]). Darin teilt der Verfasser mit, daß ein La Plata-Leinöl — bekanntlich die linolensäurereichste Sorte — einen Gehalt an α- und β-Linolensäure von 18,47% aufweise bei einer Jodzahl von 179,9. Ferner wird berichtet, daß die Abtrennung der Linolsäure von den anderen ungesättigten Fettsäuren weder durch fraktionierte Destillation der Methylester gelang, noch durch unterschiedliche Löslichkeit verschiedener Metallsalze, wie der des Cadmiums, Quecksilbers, Berylliums und Magnesiums. Am Schluß des Referats wird mitgeteilt, daß der Verfasser seine Ergebnisse für der Wahrheit näherkommend halte als alle bisherigen Untersuchungen. — Es kann Cocchinaras der Vorwurf nicht erspart werden, daß er die Resultate der anderen Forscher, die sich um die Aufklärung der Zusammensetzung des Leinöls bemühten, völlig außer acht gelassen hat. Leider wird nicht angegeben, auf Grund welchen Verfahrens der Verfasser zu dem außergewöhnlich mageren Gehalt von 18,47% α- und β-Linolensäure gekommen ist. Dieser bleibt ohne Zweifel weit hinter der Wirklichkeit zurück.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen von Leinöl und Lumbangöl prüfte ich auch Palmfett und Teesaatöl auf Linolensäure. Es wurde jedoch festgestellt, daß beide Fette praktisch linolensäurefrei sind.

[23]) Analyst, 1932, **57**, 233.
[24]) Ztschr. f. Unters. d. Lebensmittel, **69**, 636 (1935).

Eine neue Entbromierungsmethode.

Bromierungen und Entbromierungen ungesättigter Fettsäuren bedeuten tiefgehende Eingriffe in ihre Struktur. Jede Reaktion, die an den Doppelbindungen ansetzt, bringt die Gefahr der Isomerisierung mit sich. Man müßte daher Bromierungen und Entbromierungen mit verschiedenen Methoden bewerkstelligen, um gegebenenfalls einen Unterschied in der Tendenz der Isomerisierung zu entdecken. Die Bedeutung der Entbromierung der Hexabromstearinsäure gab Veranlassung zur Aufsuchung einer möglichst milden Methode.

Eine kurze Zusammenstellung der üblichen Entbromierungsverfahren sei vorangestellt.

Zur Entbromierung gebromter Fettsäuren läßt man entweder Natriumamalgam einwirken — eine nicht allzu häufig benutzte Methode — oder bedient sich des nascierenden Wasserstoffs, bei höheren ungesättigten Fettsäuren unter Ausschluß des Luftsauerstoffs. Zu diesem Zweck kocht man die Säure mit salzsaurem Methanol und Zink[25]). In letzter Zeit hat K i m u r a [26]) die Verwendung eines 5n-schwefelsauren Methanols vorgeschlagen, da die Herstellung der methylalkoholischen Salzsäure umständlicher „und seine Konzentration infolge Verflüchtigung der Salzsäure, besonders im Sommer, veränderlich sei." Zuweilen wurden die Säuren der C_{18}-Reihe mit Methanol und Zink ohne Säurezusatz entbromt.[27])

Diese Verfahren haben verschiedene Nachteile. Da eine Esterifizierung eintritt, ist eine nochmalige Verseifung notwendig. Es ist klar, daß bei der Empfindlichkeit der höheren ungesättigten Fettsäuren die Gefahr der Isomerisierung mit jedem weiteren Prozeß, dem sie unterworfen werden, steigt.

Auf die Isomerisierung bei der Entbromungsreaktion wurde schon wiederholt hingewiesen. Ein schönes Beispiel hierfür hat in jüngster Zeit H. P. K a u f m a n n zusammen mit B o r n e m a n n [28]) erbracht. Sie fanden, daß bei der Reduktion der Dibromtiglinsäure mit Natriumamalgam nicht das Ausgangsmaterial, die Tiglinsäure:

$$CH_3 \cdot C \cdot COOH$$
$$\quad\quad\quad

entsteht, sondern die Angelicasäure:

$$CH_3 \cdot C \cdot COOH$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$CH_3 \cdot CH$$

Der Beweis hierfür ist sehr leicht anhand des Schmelzpunktes gegeben, der für Tiglinsäure bei 64,5°, für Angelicasäure dagegen bei 45—45,5° liegt.

Diese Tatsache ist umso bemerkenswerter, als die Tiglinsäure die stabilere Modifikation darstellt; gewöhnlich läßt sich Angelicasäure leicht in Tiglinsäure überführen[29]), während die umgekehrte Reaktion sonst nicht stattfindet[30]).

Weiterhin konnte bei der Behandlung des Oelsäuredirhodanids mit Natronlauge, um die Dimerkaptoverbindung darzustellen, eine ähnliche Wirkung, d. h. in diesem Falle eine Elaidinierung festgestellt werden: es hatte sich Dimerkapto-Elaidinsäure gebildet[31]).

Die Nachteile der bisher üblichen Entbromierungsmethoden gaben Veranlassung, in alkalischem Medium zu arbeiten, um eine Esterbildung zu vermeiden. Es wurden daher Versuche mit Pyridin, Chinolin, Piperidin, Anilin und Dimethylanilin in Verbindung mit Zink ausgeführt, deren Ergebnisse im folgenden mitgeteilt werden sollen.

Die Versuche wurden auf einfachste Weise ausgeführt, indem die bromierten Fettsäuren unter Luftabschluß mit einem Ueberschuß des alkalisch reagierenden organischen Stoffes und einem Ueberschuß Zink eine Stunde lang zum Sieden erhitzt wurden. Danach wurde das Gemisch mit Salzsäure angesäuert, um den Ueberschuß der organischen Basen in wasserlösliche Hydrochloride überzuführen, und die Fettsäure mit Aether erschöpfend extrahiert. Falls diese Aetherlösungen nicht farblos waren, kochte man kurze Zeit mit Tierkohle. Nach dem Trocknen der Lösung mit geglühtem Natriumsulfat, Abfiltrieren und Entfernen des Aethers anfangs bei Atmosphärendruck, dann im Vakuum, blieben farblose bis hellgelbe Oele zurück. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung sind im experimentellen Teil ausführlich beschrieben. Die mit Pyridin und Chinolin ausgeführten Versuche ergaben bei Ausbeuten, die zwischen 89 und 98% der Theorie lagen — geringe Arbeitsverluste sind unvermeidlich —, Jodzahlen, die dicht an die theoretischen heranreichten. Die folgende Aufstellung soll darüber zusammenfassend Auskunft geben:

[29]) Fittig, Kopp, A. **115**, 90 (1860).
[30]) Fittig, A. **283**, 108 (1894).
[31]) Inaug.-Diss. Gindsberg, Jena, 1931.

Name der Fettsäure	Ausbeute in %	J. Z. gef.	J. Z. ber.
△ 9,10-Octadecadecen-carbonsäure-(1) = Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$	93,8	89,8	89,9
dito Elaidinsäure, $C_{18}H_{34}O_2$	94,25	89,5	89,9
△ 9,10-,12,13-Octadecadien-carbonsäure-(1) = Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$	96,4	181,0	181,1
△ 9,10-,12,13-,15,16-Octadecatrien-carbonsäure (1) = Linolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$	97,3	273.1	273,7
△ 9,10-,11,12-,13-,14-Octadecatrien-carbonsäure = Eläostearinsäure, $C_{18}H_{30}O_2$	89,2	nicht best. *	273,7
△ Eikositetraen-carbonsäure, Archidonsäure, $C_{20}H_{32}O_2$	94,1	273,9 **	417
△ Dokosapentencarbonsäure, Clupanodonsäure, $C_{22}H_{34}O_2$	91,2	358,0 **	384,3
Butencarbonsäure, Tiglinsäure, $C_5H_8O_2$	96,6	252,0	253,8

Der Mechanismus der angegebenen Reaktion dürfte so zu verstehen sein, daß sich aus dem abgespaltenen Brom zusammen mit Pyridin und Zink ein Komplexsalz bildet, dessen Existenz ja seit langem bekannt ist[32]): $ZnBr_2.2\ C_5H_5N$. Ebenso ist die Reaktion bei Chinolin aufzufassen. Auch dieses lieferte einwandfreie Ergebnisse mit Tetrabromstearinsäure, die damit in derselben Zeit zu Linolsäure reduziert wurde.

Dagegen dauerte die Reduktion mit Piperidin fünf Stunden, die Jodzahl war aber auch hier gut: $C_{18}H_{32}O_2$ ber. 181,1, gef. 180,6. Da Piperidin für die Praxis als zu kostspielig kaum in Betracht kommt, wurden weitere Versuche nicht angesetzt.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Verwendung von Anilin und Dimethylanilin. Diese Basen reduzieren zwar die gebromten Fettsäuren auch, sind aber zu einem geringen Teile — bis annähernd 2% — in Fetten oder Fettsäuren löslich. Dieser gelöste Teil ist weder durch Ansäuern mit Salzsäure, wie oben beschrieben, noch durch eine Wasserdampfdestillation wieder zu entfernen. Ein-

*) Es wurde der Schmelzpunkt bestimmt, der bei der ersten Kristallisation 70° statt 72° betrug.

**) Es handelt sich hier nicht um reine Säuren, sondern lediglich um angereicherte Fraktionen.

32) B. 21, 1579 (1888), C. 1929, II 3018, C. 1931, II 374.

gehende Versuche quantitativer Art haben gezeigt, daß es sich tatsächlich nur um so geringe Mengen handelt, so daß die Möglichkeit, es könne hier eine molekulare Anlagerung stattgefunden haben, entfällt. Da Anilin die Jodzahl 819 hat — es lagert 6 Atome Brom an —, erhöht sich auch die Jodzahl der so reduzierten Fettsäure nicht unerheblich.

Für die Praxis ist die Pyridin-Zinkmethode zu empfehlen.

Wird bei Entbromierungsmethoden das Metall fortgelassen, so führen tertiäre Basen, also auch Pyridin, zur Abspaltung von Halogenwasserstoff. Auch wird bei der Einwirkung auf Halogenfettsäuren der Wasserstoff der Carboxylgruppe angegriffen, so daß infolge Substitution durch die Base Körper von betainartigem Charakter entstehen[33]). Ich habe deshalb statt der Fettsäuren meist ihre Ester benützt, wenn durch Abspaltung von Bromwasserstoff neue Doppelbindungen geschaffen werden sollten. Versuche mit Anilin und Dimethylanilin führten in keinem Falle zu halogenfreien Produkten, außerdem sind diese Basen wegen der oben angeführten Schwierigkeiten nicht verwendbar. Dagegen wurden mit Pyridin verschiedene Versuche unter Verwendung von Linolensäurehexabromid, Linolsäuretetrabromid, Oelsäuredibromid, deren Aethylestern sowie von bromiertem Palmfett durchgeführt.

Zunächst wurden die bromierten Stoffe unter Luftabschluß mit einem Ueberschuß von Pyridin zum Sieden erhitzt. Die weitere Behandlung erfolgte entsprechend dem Pyridin-Zinkverfahren. Es stellte sich heraus, daß nach 9 Stunden die Reaktion noch nicht beendet war. Es wurde daher mit größeren Mengen Dibromstearinsäureäthylester ein Versuch angesetzt, dem im Abstande von je 4 Stunden eine Probe entnommen wurde, von der nach ihrer Aufarbeitung jedesmal die Jodzahl bestimmt wurde. Hierbei ergab sich folgendes: In den ersten 12 Stunden stieg die Jodzahl bis auf 50, im Verlaufe der nächsten 12 Stunden fiel sie bis 30 ab, weitere 8 Stunden später war sie auf 64 angestiegen und blieb dann bei 58 konstant. Die so gewonnene Substanz war noch nicht bromfrei. Es

[33]) O. Gutz, B. **43**, 2636 (1910).

ist anzunehmen, daß sich hier ein auch bei anderen Bromwasserstoffabspaltungsverfahren auftretendes Zwischenprodukt gebildet hat[34]), das sehr beständig ist und daher mit Pyridin nicht weiter vom Brom befreit werden kann, sondern nur durch stärkere Mittel. Diesem Stoff kommt folgende Formel zu:

$$CH_3 . (CH_2)_7 . CHBr.CHBr.(CH_2)_7 . COOH \rightarrow$$
$$CH_3 . (CH_2)_6 . CH{=}CH.CHBr.(CH_2)_7 . COOH$$

Der Ester dieser Säure — der △ 9-Bromoctadecen-(10)-carbonsäure-(1) — hat die Jodzahl 64,7, die in guter Uebereinstimmung steht mit der von mir nach 32 stündiger Reaktion gefundenen von 64,1.

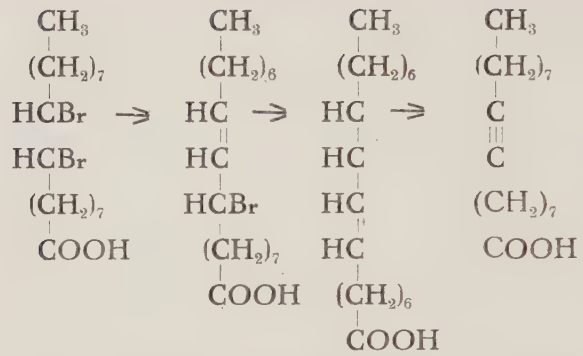
Ein weiterer Versuch wurde im Einschlußrohr vorgenommen. Hexabromstearinsäure wurde mit überschüssigem Pyridin 9 Stunden auf 250° erhitzt. Hieraus resultierte neben Verkohlungsprodukten ein Oel, das auf die Beilstein'sche Halogenprobe negativ reagierte, aber nur eine Jodzahl von ungefähr 93 aufwies. Anscheinend war Polymerisation eingetreten.

Das gleiche Ergebnis hatte die Behandlung von Tetrabromstearinsäureäthylester sowohl wie von bromiertem Palmöl im Autoklaven bei 20 Atü CO_2 und einer Temperatur von ca. 220°. Die Jodzahlen waren hier noch bei weitem niedriger, für den aus dem Ester entstandenen Stoff lagen sie bei 44.

Auf diese Weise konnte also die Schaffung neuer Doppelbindungen durch Halogenwasserstoffabspaltung nicht erfolgen. Erfolgreicher, wenn auch ohne praktischen Nutzen, war die von Tsutomu Maruyama und Bunsuke Suzuki[34]) vorgeschlagene Art. Oelsäuredibromid wird mit alkoholischer Kalilauge versetzt, und das Gemisch bleibt 8 Stunden stehen. Hierbei bildet sich das oben erwähnte Zwischenprodukt, die 9-Bromoctadecen-(10)-carbonsäure-(1), aus dem das verbliebene Brom erst durch weiteren Zusatz von Kaliumhydroxyd und Erwärmen auf 80—100° entfernt werden kann. Dadurch wird ein Isomeres der Linolsäure gebildet, eine △ 8, 9- 10, 11-Octadecadien-carbonsäure-(1), die aber nicht beständig ist und entgegen den Angaben der Verfasser sich nicht erst bei 150°, sondern bereits bei 80° zu Stearolsäure umlagert, so daß der gesamte Vorgang folgendermaßen aussieht:

---

[34]) Tsutomu Maruyama u. Bunsuke Suzuki C. 1932, I 2307.



Dagegen gelang das Verfahren von B ö s e k e n[35]), wenn auch nicht mit allzu guter Ausbeute. Hierbei wird Ricinelaidinsäure, — es geht auch Ricinolsäure — einer Vakuumdestillation unterworfen, in deren Verlaufe sich ein Mol Wasser unter Bildung einer isomeren Linolsäure, der △9,10-, 11, 12-Octadecadien-carbonsäure-(1), abspaltet.

$$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH\ OH \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH \rightleftharpoons CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH = CH \cdot CH = CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$$

Die Ausbeute ist deshalb nicht gut, weil insbesondere zu Anfang der Destillation ein Teil der Ricinelaidinsäure unzersetzt sublimiert und sich zum geringen Teil in der Vorlage, am meisten aber hinter dieser, in Form eines feinen Kristallpulvers niederschlägt, das zuweilen die Druckschläuche verstopft.

Die isomere Linolsäure kristallisiert in perlmuttglänzenden Schuppen und hat den Schmp. 54°.

ANHANG.

Dien-Synthesen auf dem Fettgebiet.

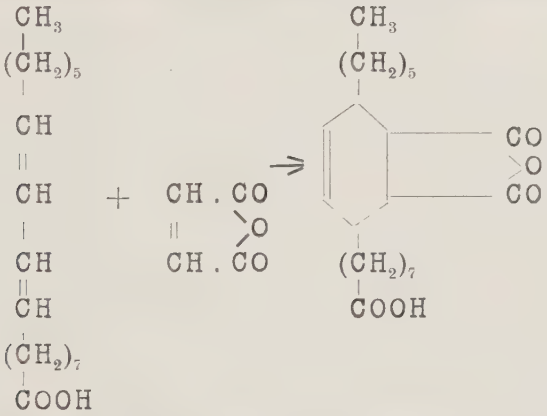
Diese von D i e l s und A l d e r[36]) entdeckte Reaktion beruht darauf, daß Kohlenwasserstoffe mit konjugierten Doppelbindungen leicht mit Maleinsäure, deren Anhydrid, sowie mit Citracon- und Itaconsäureanhydrid gekuppelt werden können. Hieraus entstehen keine „Molekülverbindungen", sondern neue, stabile Körper. Die Doppelbindung einer der Säuren oder Anhydride „klappt auf",

[35]) C. 1929, II, 716.
[36]) A. **460**, 98 (1928).

und die freien Valenzen des Kohlenwasserstoffs werden in 1,4-Stellung angelagert. Hierbei bildet sich eine neue Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3. Diese Reaktion geht zumeist schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich.

Auch zur Auffindung oder Bestätigung konjugierter Doppelbindungen ist diese Synthese geeignet und kann auch in der Fettchemie angewendet werden. Dieser Gedanke ist von H. P. Kaufmann[37]) bereits frühzeitig verfolgt worden. Schon im Jahre 1929 erbat er von O. Diels die Erlaubnis, Dien-Synthesen auf dem Fettgebiet durchführen zu dürfen.

Die aus der Ricinelaidinsäure dargestellte isomere Linolsäure (s. o.) bot mir Gelegenheit, eine Dien-Synthese durchzuführen. Sie mußte, wenn tatsächlich zwei konjugierte Doppelbindungen vorhanden waren, mit Maleinsäureanhydrid im Sinne folgender Formeln reagieren:



In der Tat bildete sich das erwartete 1-Hexyl-4-carboxyheptyl-2-cyclohexen-5, 6-dicarbonsäureanhydrid, vom Schmp. 94,5°. Seine Identität konnte durch die Elementaranalyse und die Jodzahl nachgewiesen werden. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast lieferte allerdings den dreifachen Wert der Theorie, anscheinend infolge von Assoziation. Die aus dem Anhydrid hergestellte freie Säure konnte nicht in kristallisierter Form erhalten werden, liefert aber ein Bleisalz, dessen Bleigehalt der Theorie entspricht.

---

37) Privatmitteilung von Prof. Dr. H. P. Kaufmann.

Experimenteller Teil.

Untersuchung des Fettes von Candle-Nüssen.

Es standen vier verschiedene Sorten zur Verfügung:

1. Nüsse, zur Verfügung gestellt vom Koloniaalinstituut, Amsterdam, Afd. Handelsmuseum, die den in Deutschland zu Genußzwecken eingeführten Paranüssen ähnlich sehen, sich aber durch eine glatte Schale von ihnen unterscheiden.
2. Bereits geschälte Nüsse aus der Sammlung der Firma Brinckman und Mergell, Hamburg, die eine fast runde Form hatten.
3. Nüsse, übersandt durch Herrn Dr. Thieme, Soerabaya, Java, die in ihrer Form zwischen den beiden ersten Sorten standen, deren Zusammensetzung jedoch fast genau gleich der Nüsse 2 war.
4. Ein Oel „Kemiri Olie", Aleurites moluccana, zur Verfügung gestellt vom Koloniaalinstituut Amsterdam, Afd. Handelsmuseum.

Die Nüsse wurden von ihrer außerordentlich dicken Schale befreit, geschält und auf einer Küchenreibe fein gerieben. Sodann wurde eine gewogene Menge im Mörser mit Seesand „Merck" weiter verrieben, quantitativ in eine Extraktionshülse gebracht, und Mörser und Pistill sorgfältig mit einem petroläthergetränkten Wattebausch ausgerieben. Der Wattebausch wurde mit in die Extraktionshülse getan. Danach zog man im Soxhlet-Extraktionsapparat mit Petroläther vom Sdp $< 55°$, der bei 60° keinen Rückstand hinterließ, so lange aus, bis eine Verdampfungsprobe völlige Fettfreiheit anzeigte.

Das Lösungsmittel wurde zum größten Teile bei gewöhnlichem Druck auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rest unter vermindertem Druck bei einer Temperatur von ungefähr 65° C.

Der Rückstand besteht zum allergrößten Teile aus den Fettsäureglyceriden, nur ganz geringe Mengen anderer Substanzen, wie z. B. das natürliche, unverseifbare Lipoid, fallen hier mit an.

Folgende Konstanten wurden bestimmt:

Das spezifische Gewicht mit dem Pyknometer.

Der Brechungsindex mit dem Pulfrich-Refraktometer.

Der Schmelzpunkt bezw. der Erstarrungspunkt.

Prozentgehalt Fett, soweit es sich um Nüsse handelt.
Neutralisations- und Säurezahl.
Verseifungszahl.
Esterzahl.
Berechnung des Prozentgehaltes Glycerin.
Jodzahl.
Rhodanzahl.
Hexabromidzahl.

Ferner wurden der prozentuale Anteil an Unverseifbarem sowie die Menge gesättigter Fettsäuren bestimmt. Sämtliche angeführten Bestimmungen wurden nach den Vorschriften der Wizöff[38]) vorgenommen.

Die unter 1) aufgeführten Nüsse ergaben bei der Extraktion folgende Ausbeute:

Einwaage:	9,9810 g	6,4983 g
Ausbeute:	6,6205 g	4,3010 g
d. h.	66,33 %	66,27 %
Mittel:	66,30 %	
Extraktionsdauer:	23 Std.	

Der Petrolätherextrakt bestand aus einem goldgelben, dünnflüssigen Oel, das angenehm roch und nahezu geschmacklos war. Im Laufe einiger Tage erstarrte es völlig zu einem festen weißen Fett.

Das spezifische Gewicht D_{20}, gemessen bei 18,8° C, betrug 0,9111.

Der Brechungsindex n_D war für 19° C: 1,4666.

Schmelzpunkt: 28,3° C.

Bestimmung der chemischen Kennzahlen.

1. Neutralisations- und Säurezahl.

Da ein Gehalt der Substanz an freien Säuren nicht anzunehmen war, wurde zunächst eine qualitative Probe angestellt. Ein kleiner Teil des Fettes, in einem neutralisierten Gemisch von 96%igem Alkohol und Reinbenzol (1:2) gelöst, dem als Indikator Methylrot zugesetzt war, zeigte keinen Farbumschlag nach rot. Die Abwesenheit freier Säuren war damit erwiesen, die Neutralisations- und die Säurezahl daher gleich 0.

2. Verseifungszahl.

2,6140 g des Fettes wurden mit 25 ccm alkoholischer Kalilauge (n/2) ½ Stunde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, sodann wurde der Ueberschuß an freier Lauge in der noch warmen Seifenlösung zurücktitriert unter Verwendung von n/2-Salzsäure.

[38]) Deutsche Einheitsmethoden, 1930, Wizöff.

2,1642 g verbrauchten 14,75 ccm ½n-Lauge, V.Z. = 191,37.

3. Die Esterzahl

berechnet sich bei Abwesenheit innerer Ester oder Anhydride als die Differenz zwischen Verseifungs- und Säurezahl. Die Esterzahl ist also, da die Säurezahl = 0, gleich der Verseifungszahl.

4. Die Berechnung der Anteile Glycerin

geschieht durch Multiplikation der Esterzahl mit 0,0547; $0{,}0547 \times 191{,}37 = 10{,}47\,\%$.

5. Jodzahl.

Ca. 0,1 g wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und mit 25 ccm Bromlösung nach Kaufmann versetzt. Eine Blindprobe wurde in gleicher Weise angesetzt.

0,0837 g verbrauchten 2,72 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung: J.Z. = 41,1.

0,1272 g verbrauchten 4,12 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 41,1.

6. Rhodanzahl.

0,1120 g verbrauchten 3,44 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, Rh.Z. = 38,93.

0,1182 g verbrauchten 3,66 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, Rh.Z. = 39,2.

7. Hexabromidzahl.

Eine kleine Menge des Fettes wurde mit einem Ueberschuß von ½n-alkoholischer Kalilauge unter Durchleiten von Wasserstoff durch die Apparatur zur Vertreibung des Luftsauerstoffs verseift. Der größte Teil des Alkohols konnte durch Destillation entfernt werden, die letzten Spuren wurden nicht beseitigt. Aus der Seife, in ca. 150 ccm Wasser gelöst, ließ sich das Unverseifbare mit 10 ccm Petroläther ausziehen (Bestimmung des Unverseifbaren s. u.). Die Abscheidung der Fettsäuren erfolgte durch Zusatz von 20 ccm 5n-Schwefelsäure. Die Fettsäuren wurden mit Aether ausgezogen, die Lösung gewaschen, die vereinigten Waschwässer zur Vermeidung von Verlusten noch einmal mit Aether behandelt, und die ätherischen Lösungen mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde der Aether zunächst bei Atmosphärendruck, der Rest im Vakuum bei ca. 50° C abgetrieben.

Nun wurden zur Bromierung 2,2890 g in einen Erlenmeyerkolben von 50 ccm Rauminhalt eingewogen, in 25 ccm Aether gelöst und 10 Minuten auf —10° abgekühlt. Aus einer Feinbürette lief tropfenweise unter Umschütteln

Brom zu (geringer Ueberschuß). Während der ganzen Bromierung und darauf noch zwei Stunden blieb das Reaktionsgemisch bei —10°. Danach wurden die Bromide durch einen vorher konstant geglühten Goochtiegel filtriert und mit auf —10° gekühltem Aether (je 5 ccm) mehrmals gewaschen. Während des Filtrierens und Waschens mußte darauf geachtet werden, daß der Niederschlag nicht trocken wurde, um rein weiße Kristalle zu erhalten, außerdem rührte man aus dem gleichen Grunde mit einem feinen Glasstab öfter auf. Den im Erlenmeyerkolben verbliebenen Rückstand von Hexabromid wog man der Einfachheit halber, nachdem auch er rein weiß erschien, zurück. Da sich nach W i c k (l.c.) auch im stark gekühlten Aether Hexabromstearinsäure zum Teil löst und er nach eingehenden Studien einen Aufschlag von 10% empfiehlt, sind alle folgenden Hexabromidzahlwerte korrigiert worden. Zur Nachprüfung, ob es sich auch einwandfrei um Hexabromid handelt, wurde jedesmal eine Bestimmung des Schmelzpunktes vorgenommen, der bei 179° mindestens liegen muß. Der Schmelzpunkt ist in den verschiedensten Literaturstellen sehr unterschiedlich angegeben und schwankt zwischen 178 und 185°. Das hier vorliegende Hexabromid hatte den Schmp. 179,5.

Ergebnis: Einwaage: 2,2890 g,
Ausbeute: 0,0231 g.
Hexabromidzahl = 1,0 + 10% = 1,1.

Dies entspricht, da 1 g Hexabromstearinsäure 0,3667 g α-Linolensäure gleichkommt, einem Gehalt an α-Linolensäure von 0,3%.

8. Bestimmung der Anteile gesättigter Fettsäuren[39]).

Es wurden zwei verschiedene Bestimmungen angesetzt. Die Einwaage der ersten betrug 2,7175 g, die der zweiten 2,1899 g. Das Fett wurde mit 50 ccm ½n-alkoholischer Kalilauge durch einstündiges Kochen am Rückflußkühler verseift, der Ueberschuß an Kalilauge mit ½n-Salzsäure zurücktitriert, mit 20 ccm ½n-alkoholischer Kalilauge und 75 ccm Wasser versetzt und die unverseifbaren Bestandteile mit Petroläther ausgeschüttelt (Bestimmung des Unverseifbaren hieraus, siehe Nr. 9). Die Seifenlösung wurde auf dem Wasserbade eingeengt, in einem Erlenmeyerkolben mit Wasser auf 200 ccm aufgefüllt, mit 5 ccm 50%-iger Kalilauge versetzt, und bei einer Temperatur von unter 25° C eine Lösung von 30 g Kaliumpermanganat in

39) S. H. B e r t r a m , Ztschr. Dtsch. Oel- u. Fettind. **45**, 733 (1925).

650 ccm Wasser zugefügt. Diese Mischung blieb nach kräftigem Umschütteln über Nacht stehen. Zur Entfärbung und Abscheidung der Fettsäuren dienten Natriumbisulfit und verdünnte Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen. Hierbei schieden sich die ursprünglich vorhandenen gesättigten Fettsäuren, die wasserunlöslich sind, von der Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ aufwärts ab, außerdem ist hierbei meist Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$ als Abbauprodukt der Oelsäure vorhanden. Um diese abzutrennen, wurden die Fettsäuren in 200 ccm Wasser und etwas Ammoniak gelöst, 30 ccm 18%ige Salmiaklösung zugesetzt und heiß mit überschüssiger Magnesiumsulfatlösung gefällt. Pelargonsaures Magnesium bleibt dabei in Lösung. Nach kurzem Aufkochen wurde die Lösung gekühlt, der Niederschlag filtriert und ausgewaschen. Um letzte Reste Pelargonsäure zu entfernen, wurden die Magnesiumseifen mit verdünnter Schwefelsäure wieder zerlegt, und die Fällung wiederholt. Die nun abgeschiedenen Seifen wurden wieder mit verdünnter Schwefelsäure gelöst und die gesättigten Fettsäuren mit Petroläther ausgeschüttelt. Die Petrolätherlösung trocknete man mit Calciumchlorid und verjagte das Lösungsmittel.

Einwaage:	2,7175 g	2,1899 g
Ausbeute:	1,5266 g	1,2275 g
=	56,0%	56,1%

56,0%

9. Bestimmung des Unverseifbaren.

aus dem Petrolätherherauszug bei der Bestimmung der gesättigten Fettsäuren (s. Nr. 8).

Der Petrolätherauszug wurde zunächst mit 50%igem Alkohol, dem etwas Kaliumhydroxyd zugesetzt war, ausgewaschen und danach zur Entfernung von Seifenresten solange mit je 25 ccm 50%igem Alkohol behandelt, bis bei einer Verdünnung der Lösung auf das doppelte bis dreifache Volumen Phenolphtalein nicht mehr rot erschien. Dies war nach dreimaligem Auswaschen erreicht. Nach dem Trocknen der petrolätherischen Lösung über Chlorcalcium wurde das Lösungsmittel entfernt.

Einwaage:	2,7175 g	2,1899 g
Ausbeute:	0,0214 g	0,0173 g
=	0,79%	0,79%

Berechnung der Zusammensetzung des Fettes.

Bei linolensäurehaltigen Fetten läßt sich die Zusammensetzung wie folgt berechnen:

Oelsäure: (100—G) — 1,154 (JZ.-Rh.Z.)
Linolsäure: (100—G) — 1,154 (2 Rh.Z.-JZ.)
Linolensäure: —(100—G) + 1,154 Rh.Z.
G = gesättigte Fettsäuren.

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung des vorliegenden Fettes:

Oelsäure:	42,5%
Linolsäure:	2,0%
Linolensäure:	0,6%
Gesättigte Fettsäuren (s. o.):	56,0%

Die unter 2) aufgeführten Nüsse der Firma Brinckman und Mergell wurden, da sie äußerlich oxydiert erschienen, noch einmal geschält und dann derselben Behandlung unterzogen wie die Früchte 1). Sie waren ein wenig rötlich gefärbt. Die Extraktion, die nach 37 Std. beendet war, hatte folgendes Ergebnis:

Einwaage:	47,5175 g
Ausbeute:	28,8322 g
=	60,68%

Es lag ein rotbraunes Oel vor, das fast geruchlos war, den typischen Geschmack von Pflanzenfett aufwies und auf der Zunge einen bitteren Nachgeschmack hinterließ.

Das Oel wies folgende Konstanten auf:
Spezifisches Gewicht D_{20} = 0,9226, gemessen bei 18,8° C.
Brechungsindex n_D = 1,6300, gemessen bei 21,5° C.
Erstarrungspunkt = —6° C.

Neutralisations- und Säurezahl waren auch hier gleich 0.
Verseifungszahl:
1,9611 g verbrauchten 13,52 ccm n/2-Kalilauge, V.Z. = 193,65.
Esterzahl auch hier gleich der Verseifungszahl, Berechnung der Anteile Glycerin:
193,45 x 0,0547 = 10,58%.
Jodzahl:
0,1009 g verbrauchten 12,16 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 154,0
0,0943 g verbrauchten 11,46 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 153,9
Rhodanzahl:
0,0729 g verbrauchten 6,01 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, Rh.Z. = 104,6
0,0796 g verbrauchten 6,53 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, Rh.Z. = 104,1
Mittel: 104,4.

Hexabromidzahl:

Einwaage:	0,6161 g
Ausbeute:	0,0826 g
=	13,4%

+ 10% = 14,7% entspr. 5,4% α-Linolensäure.

Bestimmung der Anteile gesättigter Fettsäuren.

Einwaage:	3,2540 g	2,8768 g
Ausbeute:	0,3575 g	0,3180 g
=	10,9%	11,0%

Bestimmung des Unverseifbaren.

Einwaage:	3,2540 g	2,8768 g
Ausbeute:	0,0206 g	0,0178 g
=	0,63%	0,61%

Berechnung der Zusammensetzung des Fettes.

Gesättigte Fettsäuren:	11,0%
Oelsäure:	31,6%
Linolsäure:	25,8%
Linolensäure:	31,4%

Die als 3) bezeichneten Nüsse zeigten, wie schon erwähnt, eine große Aehnlichkeit mit 2), in der Uebereinstimmung der physikalischen und chemischen Konstanten. Sie hatten aber ganz verschiedene äußere Formen.

Der Petrolätherextrakt machte 60,7% der Einwaage aus:

Einwaage:	58,391 g
Ausbeute:	35,419 g

Der Extrakt hatte eine goldgelbe Farbe und den gleichen Geschmack und Geruch wie 2). Sein spezifisches Gewicht D_{20} betrug 0,9203, gemessen bei 18,5°. Der Brechungsindex war 1,6523 bei 18,8°.
Erstarrungspunkt: —6°.
Neutralisations- und Säurezahl: = 0.
Verseifungszahl:

2,1965 g verbrauchten 15,09 ccm n/2-Kalilauge, V.Z. = 193,2.
Esterzahl = 193,2.
Anteile Glycerin: 193,2 x 0,0547 = 10,5%

Jodzahl:
0,1019 g verbrauchten 12,37 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung: J.Z. = 153,9

0,1106 g verbrauchten 13,43 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung: J.Z. = 154,0

Rhodanzahl:
0,4521 g verbrauchten 3,72 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung: Rh.Z. = 104,3.
0,5176 g verbrauchten 4,26 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung: Rh.Z. = 104,3.

Bestimmung der gesättigten Fettsäuren:

Einwaage:	1,4853 g	1,7340 g
Ausbeute:	0,1693 g	0,1935 g
=	11,2%	11,1%

Bestimmung des Unverseifbaren.

Einwaage:	1,4853 g	1,7340 g
Ausbeute:	0,0104 g	0,0124 g
=	0,70%	0,71%

Hexabromidzahl.

Einwaage:	2,9856 g
Ausbeute:	0,4232 g
=	14,1%
+ 10% =	15,5%

das entspricht 5,7% α-Linolensäure.

Berechnung der Zusammensetzung des Fettes.

Gesättigte Fettsäuren	11,2%
Oelsäure	31,4%
Linolsäure	25,7%
Linolensäure	31,5%

Die bereits als Oel vorliegende Substanz 4) war ebenfalls goldgelb, hatte einen nußartigen Geschmack und hinterließ auf der Zunge einen scharfen, bitteren Nachgeschmack.

Spezifisches Gewicht: D_{20} = 0,9325, gemessen bei 18,8° C.
Brechungsindex n_D = 1,4781 bei 20° C.
Erstarrungspunkt: —15° C.
Neutralisations- und Säurezahl = 0.

Verseifungszahl:
1,9222 g verbrauchten 11,58 ccm n/2-Kalilauge,
V.Z. = 169,0.
Esterzahl = 169,0.
Anteile Glycerin:
169,0 x 0,0547 = 9,25%.
Jodzahl.
0,1211 g verbrauchten 13,08 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 137,1.

Rhodanzahl.
0,1241 g verbrauchten 9,01 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, Rh.Z. = 92,0.

Hexabromidzahl.

Einwaage:	0,7679 g
Ausbeute:	0,1121 g
=	14,6%

+ 10% = 16,05%
entspr. 5,8% α-Linolensäure.

Bestimmung der Anteile gesättigter Fettsäuren.

Einwaage:	3,0591 g
Ausbeute:	0,4251 g
=	13,8%

Bestimmung des Unverseifbaren.

Einwaage:	3,0501 g
Ausbeute:	0,0270 g
=	0,9%

Berechnung der Zusammensetzung des Fettes.

Gesättigte Fettsäuren	13,8%
Oelsäure	34,2%
Linolsäure	31,95%
Linolensäure	20,0%

Versuche zur Erhöhung der Hexabromidzahl.

Das Gemisch der Fettsäuren wurde bromiert, die flüssigen Bromide wurden reduziert und wieder bromiert.

1. Lumbangöl (aus den Candlenüssen 3).

1. Bromierung:	Einwaage:	3,0786 g	
	Ausbeute:	0,3761 g =	12,2%
2. Bromierung:	Einwaage:	2,0012 g	
	Ausbeute:	0,1412 g =	7,1%
3. Bromierung:	Einwaage:	0,6161 g	
	Ausbeute:	0,0217 g =	3,5%
4. Bromierung:	Einwaage:	0,3746 g	
	Ausbeute:	0,0043 g =	1,1%
		Sa.	23,9%
	dazu 10%	Aufschlag	2,4
			26,3%

entspr. einem Gehalt an α-Linolensäure von 9,7%.

2. Leinöl.

1. Bromierung:	Einwaage:	2,7638 g	
	Ausbeute:	0,2010 g	= 43,5%
2. Bromierung:	Einwaage:	1,1391 g	
	Ausbeute:	0,1747 g	= 15,3%
3. Bromierung:	Einwaage:	0,6381 g	
	Ausbeute:	0,0032 g	= 0,5%
4. Bromierung ergab keine Ausbeute.			
		Sa.	59,3%
	dazu 10% Aufschlag		5,9
			65,2%

Dieser Wert entspräche einem Gehalt an α-Linolensäure von 23,9%.

Die beiden gewonnenen Hexabromide, die den verlangten Schmp. 179,5° aufwiesen, wurden nach der unten beschriebenen Methode mit Pyridin und Zink entbromiert. Eine Jod- und Rhodanzahl-Bestimmung zeigte die üblichen Werte. Es folgte eine weitere Bromierung.

Leinöl: Jodzahl.
0,0529 g verbrauchten 11,4 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 273,4 ber. 273,7.
Rhodanzahl:
0,0576 verbrauchten 7,33 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, Rh.Z. = 161,6 ber. 182,5.
Lumbangöl.
Jodzahl:
0,0340 g verbrauchten 7,32 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 272,8, ber. 273,7.
Rhodanzahl:
0,0372 g verbrauchten 4,87 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, Rh.Z. = 165,95, ber. 182,5.
Neubromierungen:

Leinöl	Lumbangöl
Einwaage: 1,2677 g	Einwage: 0,2205 g
Ausbeute: 0,5288 g	Ausbeute: 0,1273 g
= 41,71%	= 57,7%
+ 10% = 45,9%	+ 10% = 63,5%

entsprechend 16,8 bezw. 23,3% α-Linolensäure.

Abgeänderte Methode, ausgeführt mit Leinöl.

Die Verseifung und Bromierung des Oels erfolgte wie oben beschrieben. Nach zweistündigem Stehen bei —10°

wurde der Aether restlos vertrieben, um alles Hexabromid zu konzentrieren. Danach wurde mit wenig Aether, der auf —10° gekühlt war, aufgenommen und durch einen gewogenen Goochtiegel filtriert. Nach dem Auswaschen mit möglichst wenig Aether von derselben Temperatur lagen rein weiße Kristalle vom Schmp. 179° vor.

Einwaage:	2,1105 g
Ausbeute:	1,1636 g
=	55,1%
+ 10% =	60,6%

Das entspricht 22,21% α-Linolensäure, bedeutet also keine Verbesserung der bisherigen Werte.

—

Bromierungen mit gleichzeitiger Elaidinierung.
a) Lumbangöl der Substanz 3):
Ursprüngliche Hexabromidzahl (s. o.): 15,5.

1. Die ätherische Lösung wurde nach der Bromierung nach Zusatz einiger Kubikzentimeter einer wässrigen Lösung von Natriumnitrit und Salpetersäure (1:1) in einer Porzellanschale ungefähr zwei Stunden den Strahlen einer Uviollampe in einer Entfernung von 50 cm ausgesetzt.

Einwaage:	2,4614 g
Ausbeute:	0,4354 g
=	17,7%

+ 10% = 19,5% entspr. 7,15% α-Linolensäure.

2. Wiederholung des Versuchs 1 mit einer Bestrahlungszeit von 6 Stunden:

Einwaage:	2,7049 g
Ausbeute:	0,5668 g
=	21,0%
+ 10% =	23,1%

entsprechend 8,5% α-Linolensäure.

3. Die bromierte Lösung wurde nach Zusatz einiger Kubikzentimeter einer wässrigen Lösung von Natriumnitrit und Salpetersäure (1:1) 6 Std. lang geschüttelt.

Einwaage:	2,6031 g
Ausbeute:	0,6362 g
=	24,4%

+ 10% = 26,9% entspr. 9,9% α-Linolensäure.

b) Versuche mit Leinöl.
Ein Handelsleinöl, J.Z. = 178, Rh.Z. = 117,6, gesättigte Fettsäuren zu 9,6% enthaltend.

Es wurden nebeneinander zwei Versuche angesetzt, der eine wurde entsprechend der Wizöff-Vorschrift durchgeführt (1), während der andere nach der Bromierung mit einer Lösung von Natriumnitrit und Salpetersäure in Wasser (1:1) 3½ Stunden geschüttelt wurde (2).

(1)	Einwaage:	(2)
2,0799 g		2,6138 g
	Ausbeute:	
0,9921 g		1,7539 g
= 44,78%		= 67,1 %
	+ 10%	
= 52,6%		= 73,8%
	entspr. % α-Linolensäure	
= 19,6		= 27,1

Die Mutterlauge des Versuchs (1) wurde gleichfalls mit Natriumnitrit und Salpetersäure geschüttelt; nach 11 stündiger Behandlung fiel jedoch nur ein ganz geringfügiger Niederschlag aus, der aus dem im Aether gelösten Anteil bestand und daher nicht in die Rechnung mit eingesetzt werden darf, da ja dieser stets als 10% Aufschlag gewertet wird.

Die Mutterlaugen der beiden Versuche wurden nun entbromiert und bei gleichzeitiger Elaidinierung wieder bromiert (8½ Stunden geschüttelt).

(1)		(2)
	Einwaage:	
1,9530 g		1,4787 g
	Ausbeute:	
0,1544 g		
= 7,9%		
	+ 10%	
= 8,7%		—

Der Prozentgehalt an α-Linolensäure erhöht sich damit auf 22,5% für den Versuch (1).

c) Versuche mit Linolensäure.

Linolensäure, gewonnen aus Hexabromstearinsäure durch Entbromierung mit Pyridin und Zink (s. u.) J.Z. 272,9 Rh.Z. 165,7, wurde in zwei Versuchen bromiert, Versuch (1) nach Vorschrift der Wizöff, Versuch (2) unter gleichzeitiger Elaidinierung durch Zusatz von Natriumnitrit und Salpetersäure (1:1) in wässriger Lösung und siebenstündiges Schütteln.

(1)		(2)
	Einwaage:	
0,7270 g		1,7143 g
	Ausbeute:	
0,5222 g		1,3790 g
= 71,83%		= 80,44%
	+ 10%	
= 79,013%		= 88,48%
	entspr. % α-Linolensäure	
29%		32,45%

Die Bemühungen, durch Umlagerungsversuche sowie Neubromierungen nach Entbromierung der beiden Mutterlaugen weiteres α-Hexabromid zu erfassen, blieben völlig ergebnislos.

Untersuchung von Palmfett.

Provenienz Kongo, von der „Märkischen Seifenindustrie", Witten/Ruhr.

Die Substanz hatte eine orangerote Farbe und enthielt Wasser. Um sie zu trocknen, wurde sie in Aether gelöst und über Nacht mit geglühtem Natriumsulfat stehen lassen. Nach dem Filtrieren und Vertreiben blieb eine tiefgrüne Substanz zurück.

Jodzahlen:

0,1139 g verbrauchten 5,83 ccm n/10-Thiosulfatlösung, J.Z. = 64,8.

0,1029 g verbrauchten 5,26 ccm n/10-Thiosulfatlösung, J.Z. = 64,8.

Rhodanzahlen:

0,0912 g verbrauchten 4,08 ccm n/10-Thiosulfatlösung, Rh.Z. = 56,7.

0,1251 g verbrauchten 5,6 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, Rh.Z. = 56,7.

Mittel: 56,7.

Die Jod- und Rhodanzahlen einer Probe, die in ätherischer Lösung 15 Minuten lang mit Bleicherde, Marke Tonsil, geschüttelt worden war, wiesen keine nennenswerte Aenderung auf.

Die Bestandteile der Glyceride der Fettsäure errechnen sich demnach als

Gesättigte Glyceride	34,3%
Oelsäure-Glyceride	56,5%
Linolsäure-Glyceride	9,4%

Wesentlich niedriger waren die Kennzahlen einer „Palm-

ölfettsäure", Provenienz Kongo, destilliert, fünf Monate alt. Sie war rein weiß.

Jodzahlen:

0,1054 g verbrauchten 3,5 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 42,2.
0,1215 g verbrauchten 4,07 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 42,4.

Mittel: 42,3.

Rhodanzahlen:

0,1078 g verbrauchten 3,2 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, Rh.Z. = 37,8.
0,1104 g verbrauchten 3,28 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, Rh.Z. = 37,8.

Durch die Destillation ohne Abschluß des Luftsauerstoffs sowie durch das fünf Monate lange Stehen an der Luft haben sich die Werte geändert. Zu den gesättigten Säuren treten jetzt noch die Anteile oxydierter Säuren. Es errechnet sich folgende Zusammensetzung:

Gesättigte und Oxysäuren	58,2%
Oelsäure	37,0%
Linolsäure	5,0%

Untersuchung von Teesaatöl.

Feststellung des Gehalts an Fettsäuren eines Oels der Firma Schill & Seilacher mit Hilfe der Jod- und Rhodanzahlen.

Jodzahlen:	Mittel
84,0	84,1
84,1	
84,2	
Rhodanzahlen:	**Mittel:**
76,5	77,0
77,2	
77,4	

Hieraus berechnet sich unter der Veraussetzung, daß das Oel außer gesättigten Fettsäuren nur Oel- und Linolsäure als ungesättigte Säuren enthält, folgende Zusammensetzung der Glyceride:

Gesättigte Glyceride	10,9%
Oelsäure-Glyceride	81,3%
Linolsäure-Glyceride	8,1%

Da bei der vorstehenden Bestimmung das Unverseifbare nicht berücksichtigt ist, wurden nach der Verseifung des Oels die freien Fettsäuren isoliert. Beide Operationen erfolgten unter Ausschluß des Luftsauerstoffs.

Jodzahlen der Gesamtfettsäuren:

87,7
87,8 Mittel: 87,8
87,8

Rhodanzahlen der Gesamtfettsäuren:

79,5
79,9 Mittel: 79,8
80,0

Aus diesen Werten berechnet sich die folgende Zusammensetzung der freien Fettsäuren:

Gesättigte Säuren	11,5%
Oelsäure	79,9%
Linolsäure	8,9%

Wird der Glycerinrest und das Unverseifbare (0,63%) dabei berücksichtigt, so ergeben sich für den Gehalt an Fettsäuren im ursprünglichen Fett:

Gesättigte Säuren	10,9%
Oelsäure	75,8%
Linolsäure	8,6%

Entbromierung gebromter Fettsäuren.

Die neue Methode wurde wie folgt durchgeführt:

Die bromierten Fettsäuren wurden mit einem Ueberschuß von geraspeltem Zink in einen nicht zu kleinen Rundkolben gebracht. Hierzu gab man ein basisches Lösungsmittel (Pyridin, Chinolin, Piperidin, Anilin, Dimethylanilin) im Ueberschuß hinzu und erhitzte am Rückflußkühler. Für Pyridin und Piperidin wurde Wasserkühlung, für die anderen Stoffe wegen ihres hohen Siedepunktes Luftkühlung angewendet. Der Kühler wurde oben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen. Durch die eine Bohrung führte ein Glasrohr bis kurz über die Oberfläche der Flüssigkeit. Es diente zur Zufuhr eines inerten Gases — Stickstoff, Wasserstoff, Kohlensäure oder Leuchtgas — das zur Reinigung erst durch konzentrierte Schwefelsäure und dann durch konzentrierte Lauge geleitet worden war. In die zweite Bohrung des Stopfens war ein zu einer nicht zu feinen Kapillare ausgezogenes, kurzes Glasrohr eingesetzt, das dem allzu schnellen Entweichen des durchgeleiteten Gases entgegenwirken sollte. Es sei erwähnt, daß Kohlensäure ein gewisses Schäumen der Flüssigkeit herbeiführt, so daß die Ueberwachung des Siedevorganges etwas behindert wird.

Das Reaktionsgut wurde in dieser Apparatur eine Stunde lang zum Sieden erhitzt, danach in einen mit ver-

dünnter Salzsäure beschickten Schütteltrichter vom Zink abdekantiert, wenn noch nötig, bis zur deutlich sauren Reaktion, bei Pyridin bis zum Verschwinden des Pyridingeruches mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Zur Vermeidung einer Erwärmung wurde gut gekühlt, und darauf die Fettsäure mit Aether erschöpfend extrahiert. Nach dem Auswaschen der ätherischen Lösung mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion und Ausäthern der vereinigten Waschwässer trocknete man die gesamten Aetherauszüge über geglühtem Natriumsulfat. Wenn die so gewonnene ätherische Lösung nicht hell war, wurde sie mit Tierkohle eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht. Sodann beseitigte man den größten Teil des Aethers bei gewöhnlichem, den Rest unter vermindertem Druck bei gelinder Erwärmung. Die zurückbleibenden ungesättigten Fettsäuren waren wasserhell.

Oelsäure aus Dibromstearinsäure.

1. Darstellung des Dibromids.

Oleinsäure der Firma Fränkel & Landau, Berlin, J.Z. 94, 3 wurde in ätherischer Lösung 10 Minuten im Kältegemisch unter 0° C abgekühlt und dann unter Umrühren mit einem Glasstab bis zur bleibenden Braunfärbung tropfenweise aus einer Feinbürette mit Brom gesättigt. Das Reaktionsgut blieb noch eine halbe Stunde in der Kältemischung stehen, danach wurde der Aether im Vakuum entfernt.

2. Entbromierung des Dibromids, Darstellung von Oelsäure. 5 g Dibromstearinsäure wurden wie beschrieben entbromiert.

Ausbeute 3 g, das sind 93,8% der Theorie.

J.Z.: 0,1222 g verbr. 8,66 ccm Thiosulfatlösung,
J.Z. = 89,9,
0,0901 g verbr. 6,37 ccm Thiosulfatlösung,
J.Z. = 89,7,
$C_{18}H_{34}O_2$ ber. J.Z. = 89,9.

Elaidinsäure aus Elaidinsäuredibromid.

Elaidinsäure, Schmp. 51°, J.Z. = 89,5 wurde in Aether gelöst und unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit Brom versetzt, bis eine bleibende Braunfärbung auftrat. Nach dem Abtreiben des Aethers kristallisierte man die Elaidodibromstearinsäure mehrfach aus Methanol um. Schmp. 24—25°.

Entbromierung mit Pyridin und Zink.

10 g der gebromten Säure wurden nach der oben angegebenen Vorschrift behandelt. Ausbeute an Elaidinsäure: 6,5 g = 94,25%.

Jodzahl:

0,1743 g verbrauchten 12,28 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 89,4.

0,1156 g verbrauchten 8,15 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 89,5.

$C_{18}H_{34}O_2$ ber. 89,9.

Linolsäure aus Tetrabromstearinsäure.

1. Darstellung der Tetrabromstearinsäure[40]).

250 g Mohnöl unbekannter Provenienz, J.Z. 137,0, wurden mit 250 g Aethylalkohol unter Durchleiten von Wasserstoff erhitzt, nach ½ Stunde setzte man durch den Kühler 100 g Kaliumhydroxyd, in 125 g Wasser gelöst, zu. Das Gemisch wurde noch 20 Minuten im Dampfbade erhitzt und darauf durch Berieseln des Kolbens mit Wasser abgekühlt. Nach dem Nachlassen der Reaktion war eine weitere Erwärmung von 2½ Std. im Dampf nötig. Nach dem Vertreiben des Alkohols ließ man das Gemisch im Wasserstoffstrom erkalten. Nun wurde ein geringer Ueberschuß 10%iger Schwefelsäure zugefügt und zur Mischung des Reaktionsgutes mit dem Wasserstoff gleichzeitig Wasserdampf eingeleitet, bis sich die Fettsäuren als klares Oel abgeschieden hatten. Sie wurden von der wässrigen Schicht getrennt und mit luftfreiem, heißem Wasser bis zu dessen neutraler Reaktion gewaschen, hierauf in Ligroin gelöst und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Die Bromierung erfolgte in gleicher Weise wie bei der Hexabromstearinsäure (s. u.). Das Tetrabromid mußte mehrfach aus Petroläther umkristallisiert werden, bis reinweiße, seidenglänzende Schuppen vom Schmp. 115° erzielt waren.

2. Entbromierung des Tetrabromids.

Die Entbromierung und Isolierung der Linolsäure wurde genau entsprechend der Darstellung der Linolensäure vorgenommen. 10 g Tetrabromstearinsäure lieferten 4,5 g fast farblose Linolsäure (96,4% der Theorie).

J.Z. 0,1144 g verbrauchten 16,31 ccm Thiosulfatlösung J.Z. = 181,0,

0,0832 g verbrauchten 11,88 ccm Thiosulfatlösung,

$C_{18}H_{32}O_2$ ber. J.Z. = 181,1 J.Z. = 181,0,

[40]) A. Grün und G. Schönfeld, Ztschr. f. ang. Chem. **29**, 37 (1916).

Linolensäure aus Hexabromstearinsäure.

1. Darstellung der Hexabromstearinsäure.

1 kg Leinöl (J.Z. 178,0, Rh.Z. 117,6; Linolensäuregehalt 45,3%) wurde unter Rühren und Durchleiten von Wasserstoff verseift, worauf man die Gesamtfettsäuren in bekannter Weise durch Ansäuern und Extraktion mit Petroläther auszog. Dann wurde die Lösung im Kältegemisch unter 0° abgekühlt und mit Brom bis zur bleibenden Braunfärbung der Lösung (ca. 5% Ueberschuß) versetzt. Das Reaktionsgut blieb 24 Stunden im Kältegemisch stehen und wurde dann durch eine „Seitz-Filterpresse" filtriert. Aus dem Filtrat, das weitere 6 Std. im Kältegemisch blieb, konnte noch ein beträchtlicher Niederschlag erzielt werden. Die vereinigten Niederschläge wurden mit Tierkohle gereinigt und aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 180°.

2. Entbromierung der Hexabromstearinsäure.

10 g Hexabromstearinsäure wurden mit überschüssigem Zink und 30 g Pyridin in einem Rundkolben eine Viertelstunde am Rückflußkühler unter Durchleiten von Wasserstoff bei lebhaftem Sieden und darauf 45 Minuten bei mäßigem Sieden erhalten. Die Weiterbehandlung erfolgte wie oben. Man säuerte mit Salzsäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruches an, gab Eisstückchen zu, zog mit Aether aus und wusch ihn mit Wasser bis zum Ausbleiben der Chlorreaktion. Eine qualitative Probe nach Beilstein ergab völlige Halogenfreiheit. Kurzes Kochen der ätherischen Lösung mit Tierkohle führte nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat, Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels zu einer völlig farblosen Linolensäure. Die Ausbeute an Linolensäure betrug 3,57 g (97,3% der Theorie).

J.Z. 0,0529 g verbr. 11,4 ccm Thiosulfatlösung;
J.Z. = 273,0,
0,0844 g verbr. 18,1 ccm Thiosulfatlösung;
J.Z. = 273,1.
$C_{18}H_{30}O_2$ ber. J.Z. = 273,7

β-Eläostearinsäure aus dem Hexabromid der α-Eläostearinsäure.

Darstellung und Bromierung von α-Eläostearinsäure.

100 g chinesisches Holzöl wurden mit 25 g Natriumhydroxyd in 150 ccm Alkohol unter sorgfältigstem Luftabschluß verseift. Als inertes Gas diente Wasserstoff, der auch während des Abdestillierens des Alkohols durchströmte. Die Seife wurde, immer unter Luftabschluß, in

Wasser gelöst, mit Eis gekühlt und mit kalter verdünnter Salzsäure unter Petroläther zerlegt. Sodann extrahierte man mit Petroläther und wusch die petrolätherische Lösung unter Kohlensäure mit kaltem Wasser. Während des Trocknens mit geglühtem Natriumsulfat stand die Lösung auch in Kohlensäureatmosphäre. Danach wurde, wieder unter Kohlensäure, filtriert, und durch Einstellen in eine Kältemischung von —20° die α-Eläostearinsäure zum Auskristallisieren gebracht. Nach dreistündigem Stehen konnte unter Kohlensäure abfiltriert werden. — Der Schmelzpunkt 46° war zwar 2 Grad zu niedrig, jedoch wurde im Interesse der Ausbeute vom Umkristallisieren abgesehen, dafür aber später das Hexabromid genügend gereinigt. Die Ausbeute betrug 50 g = 50% der Einwaage.

Bromierung[41]). Die so gewonnene α-Eläostearinsäure wurde in 500 ccm Petroläther gelöst und in einer Kältemischung auf —20° abgekühlt. Unter intensivem Rühren und bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ließ man aus einer Feinbürette die berechnete Menge Brom (ca. 10 ccm) zufließen. Die Quarzlampe, die sich in einem Abstand von ungefähr 50 cm vom Reaktionsgut befand, wurde durch Umhüllen mit Tüchern und Einfetten der ungeschützten blanken Metallteile mit Vaseline gegen die reichlich auftretenden Bromdämpfe geschützt. Nachdem die Gesamtmenge Brom zugesetzt war, mußten die Bestrahlung und das Rühren noch 3 Stunden fortgesetzt werden. Dann kristallisierte das Hexabromid aus, daneben befand sich eine ölige Modifikation. Die Kristalle wurden abgesaugt und aus siedendem Ligroin mehrfach umkristallisiert, bis sie einen Schmp. von 140° hatten. Ausbeute 15 g.

Entbromierung mit Pyridin und Zink.

Die gewonnenen 15 g gebromter Säure wurden mit überschüssigem Zink und 20 ccm Pyridin wie oben geschildert entbromiert. Zur Extraktion diente diesmal Petroläther, das Waschen, Trocknen und Filtrieren erfolgte in Kohlensäure-Atmosphäre. Nach dem Umkristallisieren zeigte der Schmp. 70°, daß sich β-Eläostearinsäure gebildet hatte. Ausbeute: 4,9 g = 89,2%.

Arachidonsäure aus Arachidonsäureoktobromid.

Darstellung des Oktobromids[42]).

Ein Rinderhirn (310 g) wurde mit einem Messer in

[41]) Bauer und Rohrbach, Fettchem. Umschau 35, 53 (1928).
[42]) André und Canal. C. 1929, II 3230.

möglichst feine Teile zerschnitten und in einem Rundkolben von 1 Liter Fassungsvermögen mit Aceton unter Durchleiten von Kohlensäure 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht, um das in der Substanz befindliche Wasser zu entziehen. Die Substanz wurde darauf von dem Aceton-Wassergemisch abgesaugt und im Soxhletapparat bis zur Fettfreiheit extrahiert. Den Acetonauszug trocknete man mit geglühtem Natriumsulfat. Er kam nach dem Abtreiben des Lösungsmittels ebenfalls in den Extraktionsapparat. Die Ausbeute betrug nach 24 stündiger Extraktion — eine Verdampfungsprobe hatte deren Beendigung nachgewiesen — und nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum in Kohlensäure-Atmosphäre 45 g = 14,52% der Gesamteinwaage.

Die Gesamtmenge Fett spülte man mit 50 ccm Alkohol in einen Rundkolben, hierzu wurden 35 ccm Kaliumhydroxyd, in 150 ccm Alkohol gelöst, gegeben und unter Durchleiten von Wasserstoff eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, der Alkohol ebenfalls unter Durchleiten von Wasserstoff abdestilliert, die Seife mit Schwefelsäure zerlegt und die freien Fettsäuren mit Petroläther ausgezogen. Hierbei entstand eine Emulsion, die durch Ablassen der geringen Mengen der wässrigen Schicht durch Drehen des Schütteltrichters und Zusatz von geglühtem Natriumsulfat soweit wie möglich zurückgedrängt wurde. Ein kleiner Rest, der sich auch nach Tagen nicht entmischt hatte, mußte verworfen werden. Die Lösung wurde mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und in einem Kältegemisch unter Rühren solange tropfenweise mit Brom versetzt, bis eine herausgenommene Probe, mit Wasser gewaschen, im Waschwasser freies Brom aufwies. Das Reaktionsgut blieb danach noch 24 Stunden im Kältegemisch stehen, dann konnte das gefällte Bromid abgesaugt werden. Das Filtrat wurde noch einmal mehrere Stunden gekühlt. Hierbei fiel noch etwas festes Bromid an. Ausbeute: 11 g = 3,65%. Es liegt jedoch nicht, wie auch André und Canal angaben, reines Oktobromid der Arachidonsäure vor, sondern nur eine daran reiche Fraktion.

Reduktion nach der Pyridin-Zink-Methode.

11 g wurden mit überschüssigem Zink und 30 g Pyridin 1 Std. am Rückfluß gekocht und wie oben beschrieben weiterbehandelt. Ausbeute: 3,34 g = 94,1%.

Jodzahl:
0,0820 g verbrauchten 17,80 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 273,8.
0,0920 g verbrauchten 19,85 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 273,9.
$C_{20}H_{32}O_2$ ber. 417.

Entbromierung von Polybromiden.

1. Darstellung der Polybromide. 3 g „hoch-ungesättigte Fettsäuren aus Sardinentran", J.Z. 302, aus den Beständen des Instituts wurden in 30 ccm Aether gelöst und im Kältegemisch 10 Minuten stehen gelassen, sodann gab man aus einer Feinbürette tropfenweise unter Schütteln des Gefäßes Brom bis zur Braunfärbung der Lösung zu Das Gemisch wurde eine Stunde unterhalb 0° gehalten, danach durch einen Goochtiegel filtriert und mit unter 0° abgekühltem Aether nachgewaschen, bis der Niederschlag rein weiß war; hierbei mußte darauf geachtet werden, daß der Niederschlag nie trocken wurde. Die Trocknung erfolgte im Vakuumexsikkator. Die zu niedrige Jodzahl des Ausgangspunktes (Theorie 384,3 für $C_{22}H_{34}O_2$) ist auf Beimengungen von anderen ungesättigten Fettsäuren zurückzuführen.

2. Entbromierung: Darstellung von Clupanodonsäure.

3 g Dekabromid wurden mit überschüssigem Zink und überschüssigem Pyridin eine Stunde bei lebhaftem Sieden erhalten, danach der üblichen Behandlung unterzogen. Ausbeute 0,8 g = 91,2% der Theorie bei Zugrundelegung reiner Clupanodonsäure.
J.Z. 0,0639 g verbr. 18,02 ccm Thiosulfatlösung:
J.Z. = 358.0;
0,0860 g verbr. 24,3 ccm Thiosulfatlösung;
J.Z. = 358,0
$C_{22}H_{34}O_2$ ber. J.Z. = 384,3.
Es hat hier also eine Anreicherung an Clupanodonsäure stattgefunden.

Tiglinsäure aus Dibromtiglinsäure.

Tiglinsäure wurde, in Aether gelöst, unter Kühlung bis zur bleibenden Braunfärbung mit Brom versetzt; dann entfernte man das Lösungsmittel. 5 g Dibromtiglinsäure, F = 88,5, wurden der üblichen Behandlung unterzogen und lieferten 1,85 g ungesättigte Fettsäuren, entsprechend 96,6% der Theorie.

Schmp. 64,5°, es handelt sich also um Tiglinsäure.

J.Z. 0,0798 g verbr 15,92 ccm Thiosulfatlösung;
J.Z. = 252,5.
0,0715 g verbr. 14,25 ccm Thiosulfatlösung;
J.Z. = 251,5.
$C_5H_8O_2$ ber. J.Z. = 253,8.

Entbromierung von Tetrabromstearinsäure mit Chinolin und Zink.

10 g Tetrabromstearinsäure (Darstellung s o.) wurden mit überschüssigem Zink und 30 ccm frisch destilliertem Chinolin eine Stunde am Rückfluß gekocht und wie beschrieben weiter behandelt.

Ausbeute: 4,2 g = 90,2%.

Jodzahl:
0,1176 g verbrauchten 16,83 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 181,5.
0,1163 g verbrauchten 16,6 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 181,1.
Mittel: 181,3. $C_{18}H_{32}O_2$ ber. 181,1.

Reduktionsversuch mit Piperidin und Zink.

5 g Tetrabromstearinsäure wurden der üblichen Behandlung unterzogen. Beim Ausäthern bildeten sich zwei Schichten. Ein Teil war im Aether gelöst, darunter befand sich eine gelbe Masse, die sich in Chloroform nicht löste und bei näherer Untersuchung als Tetrabromstearinsäure identifiziert werden konnte

Jodzahl der ätherlöslichen Substanz:
0,1227 g verbrauchten 8,58 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 88,75, ber. 181,1.

Dieser Stoff war noch nicht bromfrei. Es folgte daher unter Zusatz neuen Piperidins eine weitere dreistündige Behandlung; auch das noch nicht reduzierte Tetrabromid wurde wieder hinzugefügt. Nach Ablauf dieser Zeit war die Entbromierung dann vollständig.

Jodzahl:
0,1077 g verbrauchten 15,34 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 180,8.
0,1107 g verbrauchten 15,75 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. 180,5.
Mittel: 180,6, ber. 181,1

Entbromierungen mit Anilin und Zink.
Versuch mit Tetrabromstearinsäure.

10 g wurden mit überschüssigem Zink und 30 ccm frisch destilliertem Anilin wie oben erläutert behandelt.

Ausbeute: 4,2 g = 90,2%.

Jodzahl:

0,1098 g verbrauchten 19,7 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 227,3.

0,1071 g verbrauchten 19,25 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 227,3.

Bei diesen wie bei allen anderen Versuchen mit Anilin und Dimethylanilin bleiben kleine Reste dieser Stoffe in den Fettsäuren oder auch Oelen gelöst, die zu einer Erhöhung der Jodzahlen führen, da Anilin schon allein eine Jodzahl von 819 hat.

Reduktion von Elaidinsäuredibromid mit Anilin und Zink.

10 g wurden wie üblich behandelt. Ausbeute: 6 g = 93,8%. Schmp. 42° statt 51°.

Jodzahl:

0,1096 g verbrauchten 13,62 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 157,8.

0,0641 g verbrauchten 7,98 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 158,0, ber. 89,0.

Reduktionsversuche mit Dimethylanilin und Zink.

10 g Linolsäuretetrabromid wurden mit überschüssigem Zink und 30 ccm frisch destilliertem Dimethylanilin in der oben angegebenen Weise behandelt.

Jodzahl:

0,1078 g verbrauchten 18,03 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 212,1.

0,1025 g verbrauchten 17,32 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 214,1.

Hier war soviel Dimethylanilin gelöst, daß das Gemisch noch deutlich danach roch.

Die ungleichen Jodzahlen sind darauf zurückzuführen.

Versuche, durch Pyridin, Anilin, Dimethylanilin und Piperidin Bromwasserstoff aus bromierten Fetten oder Fettsäuren abzuscheiden.

a) Verwendung von Pyridin.

Hexabromstearinsäure wurde mit einem Ueberschuß von Pyridin 9 Std. im Bombenrohr auf ca. 250° erhitzt.

Danach wurde das Gemisch im Scheidetrichter erst mit Wasser und dann mit konzentrierter Salzsäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruches behandelt, erschöpfend mit Aether ausgezogen, gewaschen und getrocknet. Die Beilsteinsche Halogenprobe verlief negativ. Die Substanz war dunkel gefärbt, nicht ganz so dünnflüssig wie Linolensäure und hatte einen eigentümlichen Geruch.
J.Z. 0,0182 g verbrauchten 1,33 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 92,9.

Bei einem zweiten Versuch, der unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurde, war die Jodzahl wesentlich höher:
0,0962 g verbrauchten 12,7 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 167,3.

Es ist anzunehmen, daß die Substanzen polymerisiert waren.

Tetrabromstearinsäure wurde mit einem Ueberschuß Pyridin unter Durchleiten von Wasserstoff gekocht. Eine nach einer Stunde entnommene Probe hatte eine Jodzahl von 30. Nach 3 Std. war sie auf 76 gestiegen, nach 6 Std. auf 133. Jedoch war die Substanz nach 6 Std. noch nicht bromfrei. Nach 20 Std. befanden sich eine ätherlösliche und eine nur in Chloroform lösliche Substanz im Scheidetrichter. Die ätherlösliche hatte immer noch eine Jodzahl von 133, während die chloroformlösliche, sehr dickflüssige eine solche von 25 aufwies, also wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt darstellte. Beide Stoffe waren noch nicht völlig bromfrei.

Dibromstearinsäureäthylester wurde mit einem Ueberschuß Pyridin 60 Std. am Rückflußkühler unter Durchleiten von Kohlensäure zum Sieden erhitzt. Die Bromwasserstoffabspaltung war zeitweise in Gestalt von im Kolben auftretenden weißen Dämpfen deutlich sichtbar. Anfangs nach je 4 Std., später in etwas größeren Abständen entnommene Proben dienten zu Jodzahlbestimmungen. Auch nach 60 Stunden gab die Substanz noch starke Bromreaktionen: Sie wurde zu diesem Zwecke mit etwas Kalk im Reagenzglase geglüht, das Glas in einem mit etwas Wasser angefüllten Mörser zerstoßen, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, filtriert, eine Probe im Reagenzglase mit Chloroform unterschichtet, und Chlorwasser zugesetzt. Die Chloroformschicht färbte sich beim Schütteln durch das freigewordene Brom gelb bis braun.

Jodzahlen:

Std.	Einwaage	Verbr. n/10-Thiosulfat	J.Z.
4	0,0951 g	2,41 ccm	27,8
8	0,1034 g	2,915 „	35,7
12	0,0997 g	3,96 „	50,3
16	0,0880 g	3,24 „	46,7
20	0,0887 g	3,122 „	45,4
24	0,1072 g	2,594 „	30,7
32	0,1091 g	5,51 „	64,1
52	0,0999 g	4,58 „	58,1
56	0,0853 g	3,91 „	58,2
60	0,1010 g	4,615 „	58,0

Versuch mit Linolsäuretetrabromid im Autoklaven.

10 g Tetrabromstearinsäure wurden mit einem Ueberschuß Pyridin in einen Autoklaven gefüllt, und dieser bei einem Ueberdruck von 18—25 atü Kohlensäure 24 Stunden auf 200—220° erhitzt. Nach dem Erkalten verfuhr man wie bei den vorher geschilderten Versuchen weiter. Die schwarz gefärbte ätherische Lösung erschien nach ¼ stündigem Aufkochen mit Tierkohle am Rückflußkühler hellgelb. Es hinterblieb nach Vertreiben des Aethers ein ziemlich dünnflüssiges Oel, das keine Bromreaktion ergab.

Jodzahl:

0,0746 g verbrauchten 2,582 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 43,9.

0,0739 g verbrauchten 2,561 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 44,1.

Auch hier war also Polymerisation eingetreten. Das gleiche Ergebnis hatte ein Versuch mit bromiertem Olivenöl, das mit Pyridin im Autoklaven unter denselben Bedingungen behandelt wurde. Das Oel, das eine Jodzahl von 74,3 hatte, wies nach dem Reduktionsversuch nur noch eine solche von 21,5 auf.

b) Piperidin.

5 g Tetrabromstearinsäure wurden unter Durchleiten von Kohlensäure als inertem Gas 3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und darauf wie üblich weiter behandelt.

Es fielen zwei Stoffe an, von denen nur der eine im Aether löslich war. Der andere wurde mit Chloroform aufgenommen. Beide Substanzen waren zähflüssig und enthielten noch Brom.

Der größte Teil war in der Chloroformlösung, während die im Aether gelöste Substanz nur einen sehr geringen Anteil darstellte.

Jodzahl der im Aether gelösten Substanz:
0,0947 g verbrauchten 8,34 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 111,6.

Jodzahl der in Chloroform gelösten Substanz:
0,1066 g verbrauchten 1,85 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 22,2.

c) Anilin und Dimethylanilin.

Es wurde versucht, Oelsäure- und Elaidinsäuredibromid, Linolsäuretetrabromid, deren Ester sowie bromiertes Palmöl, Olivenöl, Leinöl, Erdnußöl, Sojaöl, Waltran und Sardinentran zu entbromieren. In keinem Falle ließ sich das Brom restlos entfernen, außerdem gelang es nicht, aus den Substanzen das Anilin bezw. Dimethylanilin wieder völlig auszutreiben, auch nicht mit Hilfe von Wasserdampfdestillationen. Die freien Säuren, die Anilide gebildet hatten, wurden zwar bei der Wasserdampfdestillation durch Verseifung des Anilids wieder hergestellt, doch blieb stets etwas Anilin in der Fettsäure oder in dem Oel gelöst.

Es wurden daher Kontrollversuche mit nicht bromierten Oelen angestellt, gleichzeitig auch, um zu erforschen, ob sich Anilin an die Doppelbindungen anlagert. Es wurde hierbei festgestellt, daß durch Wasserdampfdestillation und durch Vakuumdestillation bis zu 99% des Anilins wieder gewonnen werden konnten, ein geringer Teil blieb aber immer in Lösung. Die Bromwasserstoffabspaltung ist also mit Hilfe von Anilin und Dimethylanilin nicht möglich.

Bromwasserstoffabspaltung mit Kaliumhydroxyd[43]).

20 g Oleodibromstearinsäure wurden mit 16 g Kaliumhydroxyd, das in 120 ccm Alkohol gelöst war, versetzt. Das Gemisch blieb 8 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Danach wurde das Gemisch, aus dem sich bereits Kaliumbromid ausgeschieden hatte, 5 Stunden am Rückflußkühler auf einem Wasserbade auf 80—100° erwärmt und nach dem Abkühlen im Scheidetrichter mit viel Wasser verdünnt, angesäuert und mit Aether ausgezogen. Die Fett-

[43]) Tsutomu Maruyama und Bunsuke Suzuki, C. 1932, I 2307.

säure befreite man nach dem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat und Filtrieren vom Aether. Entgegen den Behauptungen der Verfasser hatte sich aber Stearolsäure anstatt der isomeren Linolsäure, der △Octadecadien-(8,10)-carbonsäure-(1), gebildet. Angeblich bildet sich Stearolsäure erst beim Erhitzen auf 150°. Das Vorliegen dieser Säure wurde nicht nur durch den Schmp. 48°, sondern auch durch die Jodzahl bewiesen, da Stearolsäure nur ein Mol Brom addiert.

Jodzahl:
0,0923 g verbrauchten 5,68 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 78,2, Stearolsäure berechnet: 90,7. Die zur Jodzahlbestimmung benutzte Probe war noch nicht oft genug umkristallisiert.

Darstellung von △ 9, 10-, 11, 12-Octadecadien-carbonsäure-(1) (isomere Linolsäure).

Ricinelaidinsäure, dargestellt durch Elaidinierung von Ricinolsäure und Umkristallisieren, bis der Schmp. 52—53° erreicht ist, wurde im Hochvakuum bei einem Druck von 6.10^{-1} mm destilliert. Nach einem Vorlauf bei 165° ging die Hauptmenge bei 211° über. Das Destillat kristallisierte bereits im Ansatzrohr des Claisenkolbens und mußte herausgeschmolzen werden. Der Nachlauf, mengenmäßig ziemlich viel, ging bei 236—267° über. Die Substanz wurde mehrere Male aus heißem Alkohol umkristallisiert. Sie kristallisiert in perlmuttglänzenden Schuppen und hat den Schmp. 54°.

Jodzahl:
0,0654 g verbrauchten 8,51 ccm n 10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 165,0. $C_{18}H_{32}O_2$ ber. 181,1.

Kondensation der △ 9, 10-, 11, 12-Octadecadien-carbonsäure-(1) mit Maleinsäureanhydrid.

1,05 g der Säure wurden in 20 ccm absolutem, thiophenfreien Benzol gelöst, und die molekulare Menge Maleinsäureanhydrid zugegeben. Dieses Gemisch erwärmte man im Einschlußrohr 5 Stunden lang auf 90—100°. Nach dem Abkühlen wurde es aus dem Rohr gespült. Während im Rohr einige Kristalle sichtbar gewesen waren, kristallisierte beim Stehen im Eisschrank über Nacht nichts aus, die Lösung mußte erst mehr konzentriert werden. Der Stoff, der in heißem Aether und in heißem Alkohol löslich ist, löst sich auch in den üblichen organischen Lösungs-

mitteln zumindest in der Hitze. Lediglich in Petroläther ist er auch bei Siedetemperatur nur sehr wenig löslich. Er wurde viermal aus heißem Aether umkristallisiert. Die Substanz, die in silberglänzenden Schuppen kristallisiert, hat den Schmp. 94,5° C.

Die Elementaranalyse ergab:

5,130 mg. Substanz: 4,04 mg CO_2, 0,026 mg H_2O.

$C_{22}H_{34}O_5$ berechnet: 69,9% C, 9,08% H.

gefunden: 69,73% C, 8,86% H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

Einwaage Subst. = 0,0373 g

Einwaage Campher = 0,2932 g

t = 4,5° C.

Molgewicht = 1130, berechnet = 378. Das gefundene Molekulargewicht ist fast genau der dreifache Wert (1134).

Es hat sich demnach folgender Stoff gebildet:

1 - Hexyl-4-carboxyheptyl-$\triangle_2$ - cyclohexen-5, 6-dicarbonsäureanhydrid.

Dieser Stoff bildet ein wasserlösliches Natrium- und Ammoniumsalz, das Silbersalz ist wasserunlöslich.

Jodzahl:

0,0030 g verbrauchten 4,37 ccm n/10-Natriumthiosulfatlösung, J.Z. = 76,0.

$C_{22}H_{34}O_5$ ber. = 67,4.

Darstellung des Bleisalzes und quantitative Bleibestimmung.

0,3 g des Säureanhydrids wurden in heißem Alkohol gelöst und mit überschüssiger heißer alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt. Nach dem Absinken des Niederschlages wurde das Bleisalz abgesaugt und mit kaltem Alkohol bis zur Klarheit des Filtrats ausgewaschen, mit Aether dreimal nachgewaschen, auf einen Tonteller gepreßt und dann im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd getrocknet.

0,2361 g hiervon rauchte man in einem Platintiegel mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure ab. Die Schwefelsäure wurde solange erneuert, bis der Rückstand rein weiß aussah.

Einwaage: 0,2361 g

Faktor $Pb/PbSO_4$ = 0,6833

Ausbeute: 0,0962 g

= 27,8%, ber. 28,1%.

Darstellung der freien Säure aus dem Anhydrid.

Der Stoff wurde eine halbe Stunde mit überschüssiger Kalilauge zum Sieden erhitzt, schwach angesäuert und mit Aether erschöpfend extrahiert. Die nach dem Trocknen der Lösung und Abdampfen des Aethers zurückbleibende Substanz stellte ein hellgelbes Oel dar, das in keinem Lösungsmittel oder einem Gemisch zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Lebenslauf.

Ich, Hans Eduard Mestern, Sohn des Chemikers und Patentanwalts Dr. phil. natur. Armand Mestern und seiner Ehefrau Gertrud geb. Wurceldorf wurde am 31. Dezember 1909 zu Berlin geboren.

Ich bin deutscher Reichsangehöriger und evangelischer Konfession.

Nach dreijährigem Besuch der Vorschule des Staatlichen Friedrich-Wilhelm-Gymnasiums trat ich Ostern 1919 in die Sexta dieser Schule ein und bestand Ostern 1928 dortselbst die Reifeprüfung.

Hiernach widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie. Ich begann mein Studium in Berlin, wo ich es mit Ausnahme des 3. Semesters, das ich in Freiburg i. B. verbrachte, bis zum Sommersemester 1933 fortführte. Nach bestandenem 2. Verbandsexamen studierte ich in Münster seit dem S. S. 1934 und begann dort auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. H. P. Kaufmann die vorliegende Arbeit.

Druck: R. P. Richter, Berlin O 27.